

	<b>DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS EN AGUAS POR GC-MS, MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO. MÉTODO MULTIRESIDUO PROPIO.</b>	
	Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá	
	Código: D-7.2-48	Versión: 06
	Revisó: Subdirector de Planeación y O.T.	Aprobó: Director General (E).
	Fecha: 09 de Julio de 2025	Fecha: 09 de Julio de 2025
	Resolución: 100-03-10-23-1338-2025	Páginas: 1 de 25

## 1. DESCRIPCIÓN

Determinación de alpha HCH, lindano, clorotalonil, aldrín, clorpirifós, endosulfan α y β, imazalil, DDD, endrín aldehído, DDT, propiconazol, tebuconazol, cipermetrina, difenoconazol y azoxistrobin por GC-MS, se usa hexano y diclorometano para la micro extracción líquido-líquido.

## 2. ALCANCE

Este método analítico enmarcado por la espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases es utilizado para la determinación de varios pesticidas (antes mencionados) y aplicable para las matrices: Potable, Superficial, Residual, Subterránea y Marina, en concentraciones a partir del MRL (definido experimentalmente para cada pesticida) en adelante, teniendo en cuenta como rango de trabajo lineal las siguientes concentraciones:

Para α-HCH entre 1 µg/L y 10 µg/L.  
 Para Lindano entre 1 µg/L y 10 µg/L.  
 Para Clorotalonil entre 1 µg/L y 10 µg/L.  
 Para Aldrín entre 0.5 µg/L y 5 µg/L.  
 Para Clorpirifos entre 0.5 µg/L y 5 µg/L.  
 Para Endosulfán-α entre 0.666 µg/L y 6.66 µg/L.  
 Para Endosulfán-β entre 0.334 µg/L y 3.34 µg/L.  
 Para Imazalil entre 4 µg/L y 40 µg/L.  
 Para DDD entre 1 µg/L y 10 µg/L.  
 Para Endrin Aldehído entre 1 µg/L y 10 µg/L.  
 Para DDT entre 0.5 µg/L y 5 µg/L.  
 Para Propiconazol entre 2 µg/L y 20 µg/L.  
 Para Tebuconazol entre 2 µg/L y 20 µg/L.  
 Para Cipermetrina entre 1 µg/L y 10 µg/L.  
 Para Difenoconazol entre 8 µg/L y 80 µg/L.  
 Para Azoxistrobin entre 4 µg/L y 40 µg/L.

## 3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

### 3.1 Principio

#### Espectrometría de masas

La Espectrometría de Masas es una técnica microanalítica usada para identificar compuestos desconocidos, cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de las moléculas. Requiere cantidades pequeñas

de muestra y obtiene información característica como el peso y algunas veces la estructura del analito.

La cromatografía de gases es una técnica separativa que permite la separación de mezclas muy complejas. Pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato de que disponemos para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando analizamos muestras con un número elevado de componentes.

Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente.

Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, GC (Gas Chromatography) y MS (Mass Spectrometry) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

Actualmente la tendencia en el análisis de plaguicidas en aguas involucra el uso de solventes de menor toxicidad y con cantidades pequeñas de estos, tales como la extracción líquido – líquido con n-hexano y la extracción líquido – líquido miniaturizada en la que se usan tan solo unos cuantos microlitros de solvente para realizar la extracción (1).

El análisis de GC de varios pesticidas es bastante problemático debido a fenómenos no deseados de relaves y descomposición. Ambos fenómenos están relacionados con los sitios activos en la superficie del sistema GC y se hacen más pronunciados cuanto más contaminado se vuelve el sistema GC. Reemplazar el liner y cortar la primera parte de la columna son solo medidas temporales, ya que los nuevos componentes no volátiles de los extractos inyectados se depositan formando nuevos sitios activos. Los protectores de analitos (AP) ayudan a reducir las colas y la descomposición del analito dentro de la entrada de GC al enmascarar estos sitios activos. Este efecto también se conoce como "mejora de la señal inducida por la matriz". Los más efectivos de los AP son compuestos que llevan múltiples grupos hidroxilo con los que pueden interactuar efectivamente con los sitios activos a través de enlaces de hidrógeno (2).

## **PESTICIDAS:**

Según la definición de la FAO, un plaguicida, o pesticida, es «cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos

agrícolas o alimentos para animales, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o inhibidores de la germinación, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte. El término no incluye normalmente los fertilizantes, nutrientes de origen vegetal o animal, aditivos alimentarios ni medicamentos para animales».

### ***α-HCH***

El  $\alpha$ -hexaclorociclohexano ( $\alpha$ -HCH) es un organoclorado que es uno de los isómeros del hexaclorociclohexano (HCH). Es un subproducto de la producción del insecticida lindano ( $\gamma$ -HCH) y, por lo general, todavía está contenido en el lindano comercial utilizado como insecticida.

### ***Lindano***

El lindano (nombre químico: 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano) también conocido como gama-hexachlorociclohexano, ( $\gamma$ -HCH), Gamexane, Gammexene, Gammallin, es un halogenuro de alquilo con fórmula molecular  $C_6H_6Cl_6$ . También se conoce comercialmente con el nombre de lindano o lindane, tiene actividad de insecticida prohibido en todas sus formulaciones y usos por ser dañino para la salud humana y el ambiente; pero tan solo presenta niveles notables de tal actividad el isómero  $\gamma$ -hexaclorociclohexano.

### ***Clorotalonil***

El clorotalonil (2,4,5,6-tetracloroisofalonitrilo) es un compuesto orgánico que se utiliza principalmente como un fungicida no sistémico de amplio espectro, con otros usos como protector de la madera, pesticida, acaricida y para controlar hongos, moho, bacterias y algas.

### ***Aldrín***

Compuesto que se usó como insecticidas. Ambos son sustancias químicas manufacturadas y no están naturalmente en el ambiente.

Nombre científico del aldrín: 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,2,4 $\alpha$ ,5,8,8 $\alpha$ -hexahidro-1,4-endo, exo-5,8-dimetanonaftalina.

Abreviación del nombre científico del aldrín: HHDN.

El aldrín de calidad técnica contiene no menos de 85% de aldrín.

### ***Clorpirifos***

Clorpirifos (nombre de la IUPAC: O, O-dietil O-3,5,6-trichloropyridin-2-il fosforotioato) es un insecticida (se utiliza para controlar las plagas de insectos) organofosforado cristalino que inhibe la acetilcolinesterasa causando

envenenamiento por colapso del sistema nervioso del insecto. El clorpirifós es moderadamente tóxico y la exposición crónica se ha relacionado con efectos neurológicos, trastornos del desarrollo y trastornos autoinmunes.

### ***Endosulfan***

El nombre IUPAC para el endosulfán es 6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepina-3-oxido. Es un insecticida ciclodieno, químicamente similar a aldrina, clordano, y heptacloro. Como estos "primos" es sintetizado desde hexaclorociclopentadieno. Específicamente, es producido por la reacción de Diels-Alder de hexaclorociclopentadieno con cis-buteno-1,4-diol y reacción subsiguiente con cloruro de tionilo. Técnicamente el endosulfán es una mezcla de estereoisómeros, designados "α" y "β," en una relación 7:3.

### ***Imazalil***

El enilconazol (sinónimos de *imazalil*, cloramizole) es un fungicida ampliamente utilizado en la agricultura, particularmente en el cultivo de cítricos. Los nombres comerciales incluyen Freshgard, Fungaflor y Nuzone.

### ***DDD***

El diclorodifenildicloroetano (DDD) es un insecticida organoclorado que irrita levemente la piel. DDD es un metabolito de DDT. DDD es incoloro y cristalino; está estrechamente relacionado químicamente y tiene propiedades similares al DDT, pero se considera que es menos tóxico para los animales que el DDT.

### ***Endrín***

La endrina (endrín) es un organoclorado con la fórmula química  $C_{12}H_8Cl_6O$  que fue producida por primera vez en 1950 por Shell y Velsicol Chemical Corporation. Se usó principalmente como insecticida, rodenticida y piscicida. Es un sólido incoloro e inodoro, aunque las muestras comerciales suelen estar blanquecinas

### ***DDT***

El DDT (diclorodifeniltricloroetano) es un insecticida organoclorado sintético de amplio espectro, acción prolongada y estable, aplicado en el control de plagas para todo tipo de cultivos desde la década del cuarenta. Su potencial ecotóxico reside en que mata a los insectos por contacto, afectando su sistema nervioso.

### ***Tebuconazol***

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá		
D-7.2-48	Versión: 06	Página: 4 de 25

El tebuconazol es un fungicida triazol utilizado en la agricultura para tratar hongos patógenos de plantas. Si bien la Administración de Alimentos y Medicamentos de EE. UU. Considera que este fungicida es seguro para los humanos, aún puede suponer un riesgo. Está catalogado como un posible carcinógeno en la lista de carcinógenos de la Oficina de Programas de Pesticidas de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos con una calificación de C (posible carcinógeno). Su toxicidad aguda es moderada. Según la clasificación de toxicidad de la Organización Mundial de la Salud, figura en la lista III, lo que significa levemente peligroso.

### ***Propiconazol***

El propiconazol es un fungicida triazólico, también conocido como DMI o fungicida inhibidor de la desmetilación debido a su unión e inhibición de la enzima 14-alfa desmetilasa de la desmetilación de un precursor del ergosterol. Sin este paso de desmetilación, los ergosteroles no se incorporan a las membranas de las células fúngicas en crecimiento y se detiene el crecimiento celular.

### ***Cipermetrina***

La cipermetrina es un insecticida Piretroide de amplio espectro. La cipermetrina es un insecticida, no sistémico, no volátil que actúa por contacto e ingestión. Ofrece un control efectivo de insectos, sin actividad sobre ácaros y baja toxicidad para los mamíferos. Tiene muy buena efectividad en lepidópteros, coleópteros y hemípteros. La cipermetrina también es utilizada para controlar las moscas y demás insectos en los habitáculos de los animales domésticos y plagas que afectan la salud pública (mosquitos y cucarachas).

### ***Difenoconazol***

Es un fungicida (conazole) inhibidor de la demetilación del esterol. Actúa inhibiendo la biosíntesis del ergosterol de las membranas celulares, deteniendo el desarrollo de los agentes patógenos. Interviene en el desarrollo de las hifas secundarias del patógeno dentro de los tejidos de la planta y en menor escala sobre el desarrollo y la virulencia de las conidias de los hongos.

### ***Azoxystrobin***

Azoxystrobin (nombre de marca Amistar, Syngenta) es un fungicida sistémico comúnmente utilizado en la agricultura. La sustancia se usa como un agente activo que protege las plantas y frutas/vegetales de las enfermedades fúngicas. Su mecanismo de defensa se basa en la secreción de dos sustancias, la *estrobilurina A* y la *oudemansina A*. Estas sustancias les permiten mantener a sus competidores a distancia y matarlos cuando están dentro del alcance.

## **3.2 Interferencias**

Las interferencias de los métodos cromatográficos pueden ser causadas por contaminantes en solventes, reactivos, cristalería y otros aparatos de procesamiento de muestras que conducen a artefactos discretos o líneas de base elevadas en cromatogramas de gases. Se debe demostrar rutinariamente que todos los reactivos y aparatos están libres de interferencias en las condiciones del análisis ejecutando blancos de reactivos de laboratorio (4).

La cristalería debe ser limpiada escrupulosamente. Luego, lave con agua caliente y detergente y enjuague bien con agua del grifo y reactivo. Escurrir, secar y calentar en un horno o horno de mufla a 400°C durante una hora. No caliente vajilla volumétrica. Los materiales térmicamente estables, como los PCB, pueden no ser eliminados por este tratamiento. El lavado a fondo con acetona puede ser sustituido por el calentamiento (4).

El uso de reactivos y disolventes de alta pureza ayuda a minimizar los problemas de interferencia (4).

Es importante que las muestras y los estándares de trabajo estén contenidos en el mismo solvente. El solvente para los estándares de trabajo debe ser el mismo que el solvente final utilizado en la preparación de la muestra. Si este no es el caso, la comparabilidad cromatográfica de los estándares para la muestra puede verse afectada (4). Cantidades variables de pesticidas y productos comerciales de PCB de soluciones acuosas se adhieren a las superficies de vidrio. Se recomienda minimizar las transferencias de muestras y los contactos de la superficie del vidrio, y realizar un enjuague adecuado de las superficies del vidrio (4). En condiciones alcalinas en la etapa de extracción,  $\alpha$ -HCH, lindano, endosulfan I, endosulfan II y endrin están sujetos a descomposición (3, 6410B).

Se debe tener precaución en la determinación de la endrin ya que se ha informado que el inyector splitless puede causar la degradación de la endrina, para ello se debe llevar un estándar de control donde la degradación no evidencie ser mayor al 20%, además el liner usado no debe tener lana de vidrio. Se debe alertar al analista sobre esta posible interferencia que dé como resultado una respuesta errática para la endrina (4).

El aldrin se oxida rápidamente por el cloro. La decoloración con tiosulfato de sodio en el momento de la recolección retardará la oxidación adicional de este compuesto (4).

Las grasas y aceites presentes pueden crear efecto matriz y enmascarar los analitos. El correcto lavado de la vidriería es fundamental para eliminar residuos de materia orgánica, se recomienda el uso de detergentes especiales para laboratorio. Se debe enjuagar dos veces todo el material de trabajo de vidrio y de plástico con acetona grado analítico antes de usarse. Se deben enjuagar antes de usarse los viales de inyección dos veces con el mismo solvente final portador de la muestra.

Se deben filtrar las muestras reconstituidas en el solvente final usando un filtro de jeringa de membrana inorgánica de 0.2 um para eliminar impurezas y material insoluble restante antes de la inyección.

#### **4. TOMA DE MUESTRAS Y ALMACENAMIENTO**

La toma de la muestra puede ser puntual o compuesta. Se toma 1 litro de muestra en un recipiente de vidrio color ámbar tapa rosca previamente enjuagado con hexano. Se agrega 1 g de ácido ascórbico por cada litro de muestra en las botellas vacías justo antes de enviarlas a muestreo. Para muestras cloradas o presuntivamente cloradas se agrega 1 mL de solución de tiosulfato de sodio 100 mg/mL en las botellas vacías justo antes de enviarlas a muestreo. Se tapa la boca de la botella con papel aluminio previamente enjuagado con hexano y se procede a enroscar la tapa sellando el contenido (3). Se debe refrigerar a una temperatura mayor a 0°C y ≤ 6°C durante su custodia. Se almacena durante 2 días sin realizar la extracción y hasta 3 días después de la extracción.

#### **5. MATERIAL Y EQUIPOS**

- Campana de extracción Frontier Junior.
- Balanza analítica Precisa LS 220A.
- Agitador orbital.
- Rapivab vertex evaporator Labcondo.
- Erlenmeyers de 250 mL con tapa esmerilada.
- Freezer Haier biomedical para almacenamiento de las soluciones preparadas de los plaguicidas.
- Pipetas automáticas de 0.1, 1 y 10 mL Transferpette Brand.
- Jeringas analíticas de 50 y 500 uL para solventes espesos Hamilton.
- Cromatógrafo de gases 7890B equipado con inyector split/splitless Agilent.
- Detector selectivo de masas 5977A Agilent.
- Inyector automático G4513A Agilent.
- Liner splitless Agilent.
- Filtros de jeringa de membrana inorgánica 0.2 um Anotop 10 Whatman, Cat No 6809-1022.
- Viales para muestras de 2 mL.
- Balones aforados de 200 y 250 mL.
- Septas de PTFE/silicona marca Agilent para GC.
- Software MassHunter (Workstation, cualitative analysis, cuantitative analysis y data analysis) Agilent.
- Columna HP-5MS UI.
- Tubos de vidrio de secado acoplados a rapidvap.

- Vidriería de laboratorio en general.

## 6. REACTIVOS

- Agua desionizada.
- Helio grado 5,0.
- Nitrógeno grado comercial.
- Metanol grado cromatografía.
- Cloruro de sodio.
- Tiosulfato de sodio.
- Ácido ascórbico.
- Acetona grado cromatografía.
- Hexano grado cromatografía.
- Diclorometano grado analítico.
- Acetato de etilo grado cromatografía.
- Trifenilfosfato (TPP) grado pestanal. Estándar interno.
- Estándar de PCB 103S-TP 100 mg/L. Surrogado.
- D-sorbitol.
- Acetonitrilo grado cromatografía.
- Ácido L gulónico  $\gamma$ -lactona.
- 3-etoxy-1, 2- propanediol.
- Estándar de  $\alpha$ -HCH grado pestanal.
- Estándar de lindano grado pestanal.
- Estándar de clorotalonil grado pestanal.
- Estándar de aldrín grado pestanal.
- Estándar de clorpirifós grado pestanal.
- Estándar de endosulfan grado pestanal.
- Estándar de imazalil grado pestanal.
- Estándar de DDD grado pestanal.
- Estándar de endrín aldehído grado pestanal.
- Estándar de DDT grado pestanal.
- Estándar de propiconazol grado pestanal.
- Estándar de tebuconazol grado pestanal.
- Estándar de cipermetrina grado pestanal.
- Estándar de difenoconazol grado pestanal.
- Estándar de azoxistrobin grado pestanal.

### ***PREPARACIÓN DE REACTIVOS***

- ***Cloruro de sodio, NaCl, grado de reactivo ACS:*** para el tratamiento previo antes de su uso, pulverice un lote de NaCl y colóquelo en un horno de mufla a temperatura ambiente. Aumente la temperatura a 400°C y manténgala

durante 30 minutos. Almacene en una botella de vidrio (no de plástico) para evitar la contaminación con ftalatos (4).

- **Agentes protectores (APs):** 500 mg de D-sorbitol en 10 mL de Acetonitrilo/Agua 60:40 (solución 1), 500 mg de ácido L gulónico y-lactona en 10 mL de Acetonitrilo/Agua 60:40 (solución 2) y 3-etoxi-1, 2- propanediol puro (solución 3).
- **Mezcla de trabajo APs:** 1 mL de solución 1 + 2 mL de solución 2 + 200 uL de solución 3, llevar a 10 mL con Acetonitrilo/Agua 60:40. Almacenar a 4°C hasta uso (2)(5).
- **Solución stock  $\alpha$ -HCH 2000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 20.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock lindano 2000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 20.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock clorotalonil 3000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 30.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 6 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock aldrín 2000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 20.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock clorpirimfós 2000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 20.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock endosulfan 2000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 20.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock imazalil 4000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 40.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock DDD 2000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 20.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock endrín aldehido 2000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 20.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock DDT 2000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 20.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock propiconazol 2000 mg/L,** adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 20.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).

- **Solución stock tebuconazol 4000 mg/L**, adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 40.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock cipermetrina 2000 mg/L**, adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 20.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock difenoconazol 4000 mg/L**, adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 40.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Solución stock azoxistrobin 4000 mg/L**, adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 40.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **PCB de trabajo**: se diluye el estándar de PCB 103S-TP hasta 10 mg/L usando una solución 1:1 de acetona:acetonitrilo.
- **Solución stock TPP 1000 mg/L**, adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 10.0 mg del estándar y aforar con acetonitrilo grado cromatografía, estable por 12 meses a -20°C. (6).
- **Estándar madre de TPP 100 mg/L**, adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 1 mL de la solución stock TPP y aforar con acetonitrilo grado cromatografía.
- **Estándar de trabajo TPP 10 mg/L**, adicionar en balón volumétrico de 10 mL, 1 mL del estándar madre de TPP 100 mg/L y aforar con acetonitrilo grado cromatografía.

Las concentraciones de las soluciones stock pueden variar según la complejidad del pesado de los analitos.

Se elabora el estándar de trabajo con alícuotas directas de los stocks en un balón aforado de 10 mL y diluyendo con acetonitrilo:

**Tabla 1. Concentraciones del estándar de trabajo.**

Estándar	Concentración final en mg/L aforando a 10 mL con acetonitrilo 1:1
α-HCH	10
Lindano	10
Clorotalonil	10
Aldrín	5
Clorpirifós	5
Endosulfan	10
Imazalil	40
DDD	10
Endrín aldehído	10
DDT	5
Propiconazol	20
Tebuconazol	20
Cipermetrina	10
Difenoconazol	80
Azoxistrobin	40

Se procede a realizar la curva de calibración usando el estándar de trabajo y el PCB de trabajo de la siguiente manera:

**Tabla 2. Concentraciones la curva de trabajo.**

Analito	Blanco	P1 ug/L MRL	P2 ug/L	P3 ug/L	P4 ug/L	P5 ug/L	P6 ug/L
α-HCH	0	50	100	200	300	400	500
Lindano	0	50	100	200	300	400	500
Clorotalonil	0	50	100	200	300	400	500
Aldrín	0	25	50	100	150	200	250
Clorpirifós	0	25	50	100	150	200	250
PCB 103S-TP	0	10	15	20	25	37.5	50
Endosulfan	0	50	100	200	300	400	500
Imazalil	0	200	400	800	1200	1600	2000
DDD	0	50	100	200	300	400	500
Endrín aldehído	0	50	100	200	300	400	500
DDT	0	25	50	100	150	200	250
Propiconazol	0	100	200	400	600	800	1000
Tebuconazol	0	100	200	400	600	800	1000
Cipermetrina	0	50	100	200	300	400	500
Difenoconazol	0	400	800	1600	2400	3200	4000
Azoxistrobin	0	200	400	800	1200	1600	2000

Para ello se diluyen 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mL del estándar de trabajo en 10 mL de acetona:acetato de etilo 1:1 y 0, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.0375 y 0.05 mL del PCB de trabajo en los mismos balones aforados de 10 mL.

**Tabla 3. Concentraciones equivalentes a la dilución de trabajo.**

Analito	Blanco	P1 ug/L MRL	P2 ug/L	P3 ug/L	P4 ug/L	P5 ug/L	P6 ug/L
α-HCH	0	1	2	4	6	8	10
Lindano	0	1	2	4	6	8	10
Clorotalonil	0	1	2	4	6	8	10
Aldrín	0	0.5	1	2	3	4	5
Clorpirifós	0	0.5	1	2	3	4	5
PCB 103S-TP	0	0.2	0.3	0.4	0.5	0.75	1
Endosulfan	0	1	2	4	6	8	10
Imazalil	0	4	8	16	24	32	40
DDD	0	1	2	4	6	8	10
Endrín aldehído	0	1	2	4	6	8	10
DDT	0	0.5	1	2	3	4	5
Propiconazol	0	2	4	8	12	16	20
Tebuconazol	0	2	4	8	12	16	20
Cipermetrina	0	1	2	4	6	8	10
Difenoconazol	0	8	16	32	48	64	80
Azoxistrobin	0	4	8	16	24	32	40

## 7. PROCEDIMIENTO

```
INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: Corpouraba
-----
D:\MassHunter\GCMS\1\methods\Validacion 2018 MultiResiduo DEFINITIVO .M
Fri Sep 07 08:50:41 2018

Control Information
-----
Sample Inlet : GC
Injection Source : GC ALS
Injection Location: Front
Mass Spectrometer : Enabled

No Sample Prep method has been assigned to this method.

GC
Oven
Temperature
Setpoint (Initial) On 80 °C
Hold Time 5 min
Post Run 300 °C
Program
#1 Rate 20 °C/min
#1 Value 150 °C
#1 Hold Time 0 min
#2 Rate 10 °C/min
#2 Value 250 °C
#2 Hold Time 3 min
#3 Rate 60 °C/min
#3 Value 300 °C
#3 Hold Time 6 min
```

Equilibration Time	1 min
Max Temperature	325 °C
Maximum Temperature Override	Disabled
Slow Fan	Disabled
Cryo	Off
ALS	
Front Injector	
Syringe Size	10 µL
Injection Volume	2 µL
Solvent A Washes (PreInj)	3
Solvent A Washes (PostInj)	0
Solvent A Volume	8 µL
Solvent B Washes (PreInj)	0
Solvent B Washes (PostInj)	5
Solvent B Volume	8 µL
Sample Washes	3
Sample Wash Volume	4 µL
Sample Pumps	3
Dwell Time (PreInj)	0 min
Dwell Time (PostInj)	0 min
Solvent Wash Draw Speed	300 µL/min
Solvent Wash Dispense Speed	3000 µL/min
Sample Wash Draw Speed	300 µL/min
Sample Wash Dispense Speed	3000 µL/min
Injection Dispense Speed	6000 µL/min
Viscosity Delay	0 sec

Sample Depth	Disabled
Injection Type	Standard
L1 Airgap	0.2 µL
Solvent Wash Mode	A, B
Sample Overlap	
Mode	Sample overlap is not enabled
ALS Errors	Pause for user interaction
Front SS Inlet He	
Mode	Pulsed Splitless
Heater	On 250 °C
Pressure	On 13.094 psi
Total Flow	On 74.23 mL/min
Septum Purge Flow	On 3 mL/min
Gas Saver	Off
Injection Pulse Pressure	30 psi Until 1 min
Purge Flow to Split Vent	70 mL/min at 1.5 min
Liner	Agilent 5190-3983: 800 µL (Splitless, double taper Ultra Inert L)
Thermal Aux 2 (MSD Transfer Line)	
Temperature	
Setpoint	On
(Initial)	300 °C
Post Run	0 °C
Column	
Column #1	
Pressure	
Setpoint	On
(Initial)	13.094 psi
Post Run	10 psi

0 °C–325 °C (325 °C): 30 m x 250 µm x 0.25 µm  
 Column lock Unlocked  
 In Front SS Inlet He  
 Out MSD  
 (Initial) 80 °C  
 Pressure 13.094 psi  
 Flow 1.2299 mL/min  
 Average Velocity 39.394 cm/sec  
 Holdup Time 1.2692 min  
  
 Column Outlet Pressure 0 psi  
  
 Signals  
 Signal #1: Test Plot  
 Description Test Plot  
 Details  
 Save Off  
 Data Rate 50 Hz  
 Dual Injection Assignment Front Sample  
  
 Signal #2: Test Plot  
 Description Test Plot  
 Details  
 Save Off  
 Data Rate 50 Hz  
 Dual Injection Assignment Back Sample  
  
 Signal #3: Test Plot

Description Test Plot  
 Details  
 Save Off  
 Data Rate 50 Hz  
 Dual Injection Assignment Back Sample  
  
 Signal #4: Test Plot  
 Description Test Plot  
 Details  
 Save Off  
 Data Rate 50 Hz  
 Dual Injection Assignment Back Sample

TUNE PARAMETERS for SN: US1434J302

Trace Ion Detection is OFF.

EMISSION	:	34.593	
ENERGY	:	70.007	
REPELLER	:	34.899	
IONFOCUS	:	90.331	
ENTRANCE_LE	:	10.090	
EMVOLTS	:	1188.244	
AMUGAIN	:	882.000	Actual EMV : 1444.6
AMUOFFSET	:	120.125	GAIN FACTOR : 1.50
FILAMENT	:	1.000	
DCPOLARITY	:	0.000	
ENTLENSOFFS	:	15.978	
MASSGAIN	:	-779.000	
MASSOFFSET	:	-34.000	

END OF TUNE PARAMETERS

## Single Quadrupole Acquisition Method - MS Parameters Report

Method file	D:\MassHunter\GCMS\1\methods\Validacion 2018 MultiResiduo DEFINITIVO.M		
Tune file	ATUNE.U		
Ion source	EI		
Source temperature (°C)	230		
Quad temperature (°C)	150		
Fixed Electron energy (eV)	70.0		
Acquisition Type	SIM		
Stop time (min)	10.00		
Solvent delay (min)	8.00		
Trace Ion Detection	False		
Gain Factor	1.5		
EM Saver	False		
EM Saver Limit	N/A		

### Scan Time Segments

Time	Start Mass	End Mass	Threshold	Scan Speed

### Timed Events

Time	Type of Event	Parameter

### Real-Time Plots

Type of Plot	Label	Low Mass	High Mass
Total Ion	N/A	N/A	N/A
Spectrum	N/A	N/A	N/A

### SIM Time Segment 1

Group Name	Lindano, HCH		
Start Time	8.00		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
181	20	YES	
183	20	YES	
217	20	YES	

### SIM Time Segment 2

Group Name	Clorotalonil		
Start Time	14.50		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
264	20	YES	
266	20	YES	
268	20	YES	

**SIM Time Segment 3**

<b>Group Name</b>	Aldrin, Clorpir		
<b>Start Time</b>	15.95		
<b>Resolution</b>	Low		
<b>Detector EMV Override</b>			
<b>Ion mass-to-charge</b>	<b>Dwell time (ms)</b>	<b>Plot This Ion?</b>	<b>Label</b>
66	20	YES	
197	20	YES	
199	20	YES	
261	20	YES	
293	20	YES	
314	20	YES	

**SIM Time Segment 4**

<b>Group Name</b>	PCB102		
<b>Start Time</b>	16.46		
<b>Resolution</b>	Low		
<b>Detector EMV Override</b>			
<b>Ion mass-to-charge</b>	<b>Dwell time (ms)</b>	<b>Plot This Ion?</b>	<b>Label</b>
324	20	YES	
326	20	YES	
328	20	YES	

**SIM Time Segment 5**

<b>Group Name</b>	Endosulfan, Ima		
<b>Start Time</b>	17.30		
<b>Resolution</b>	Low		
<b>Detector EMV Override</b>			
<b>Ion mass-to-charge</b>	<b>Dwell time (ms)</b>	<b>Plot This Ion?</b>	<b>Label</b>
173	20	YES	
195	20	YES	
215	20	YES	
217	20	YES	
237	20	YES	
243	20	YES	

**SIM Time Segment 6**

<b>Group Name</b>	DDD, Endrin		
<b>Start Time</b>	18.81		
<b>Resolution</b>	Low		
<b>Detector EMV Override</b>			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	<b>Plot This Ion?</b>	<b>Label</b>
67	20	YES	
165	20	YES	
235	20	YES	
237	20	YES	
250	20	YES	
345	20	YES	

**SIM Time Segment 7**

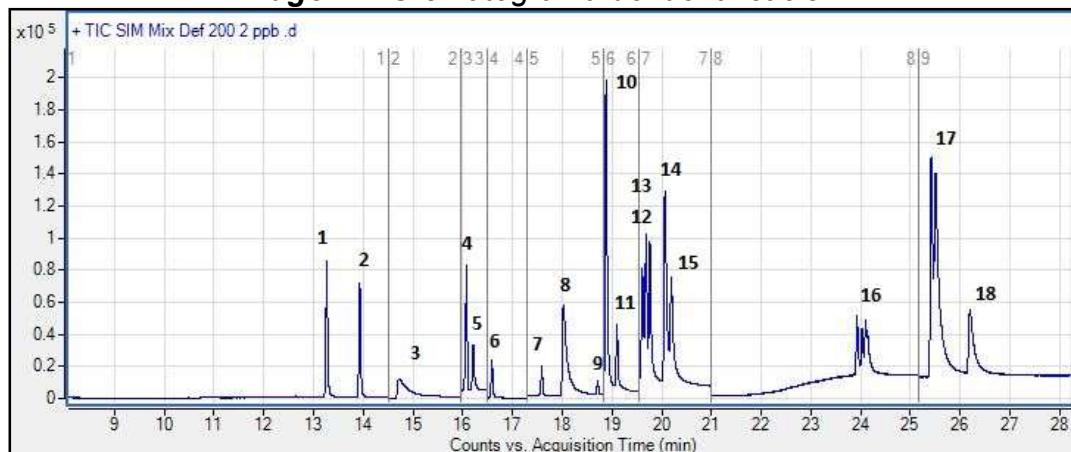
<b>Group Name</b>	Propiconazol, D		
<b>Start Time</b>	19.52		
<b>Resolution</b>	Low		
<b>Detector EMV Override</b>			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	<b>Plot This Ion?</b>	<b>Label</b>
77	20	YES	
125	20	YES	
173	20	YES	
235	20	YES	
236	20	YES	
237	20	YES	
250	20	YES	
252	20	YES	
259	20	YES	
261	20	YES	
326	20	YES	

**SIM Time Segment 8**

<b>Group Name</b>	Cipermetrina		
<b>Start Time</b>	21.00		
<b>Resolution</b>	Low		
<b>Detector EMV Override</b>			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	<b>Plot This Ion?</b>	<b>Label</b>
163	20	YES	
165	20	YES	
181	20	YES	

SIM Time Segment 9			
Group Name	Difenoconazol,		
Start Time	25.15		
Resolution	Low		
Detector EMV Override			
Ion mass-to-charge	Dwell time (ms)	Plot This Ion?	Label
265	20	YES	
323	20	YES	
325	20	YES	
344	20	YES	
345	20	YES	
388	20	YES	

*Imagen 1. Cromatograma de identificación.*



*Tabla 4. Identificación de compuestos.*

Nº	Compuesto	Ión Target	Iones Qualifier	Tiempo retención aprox. (min)
1	α-HCH	181	183, 217	13,310
2	Lindano	181	183, 217	14,000
3	Clorotalonil	264	266, 268	14,700
4	Aldrín	66	261, 293	16,140
5	Clorpirifós	197	199, 314	16,280
6	PCB 103S	326	328, 324	16,680
7	Endosulfan α	195	237, 243	17,680
8	Imazalil	173	217, 215	18,090
9	Endosulfan β	195	237, 243	18,710
10	DDD	165	235, 237	18,890
11	Endrín aldehído	345	250, 67	19,090
12	DDT	235	236, 237	19,705
13	Propiconazol	173	259, 261	19,760
14	Tebuconazol	125	250, 252	20,070
15	Trifenil fosfato	326	77	20,206

16	Cipermetrina	181	165, 163	23,950
17	Difenoconazol	323	265, 325	25,448
18	Azoxistrobin	344	345, 388	26,230

La separación cromatográfica se lleva a cabo a presión constante. La incertidumbre para los iones qualifier es del 30%.

Las eficiencias de extracción en la relación de agua a disolvente de 20:1 superan el mínimo de recuperación del 60% recomendado como buena práctica de laboratorio (7).

Para la extracción de los analitos se toman 200 mL de la muestra en un erlenmeyer de tapa esmerilada, se le ajusta el pH entre 6.5 a 7 con NaOH diluido o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido y se le adicionan 13 g de NaCl, se adiciona 10 uL de la solución de surrogado, se agita suavemente, luego se le adicionan 8 mL de una solución hexano/diclorometano 7/1 grado cromatografía y se cierra el recipiente girando la tapa para sellar, se refuerza el sellado con el uso de cinta para asegurar que la tapa no vaya a soltarse. Luego se lleva a agitación durante 30 minutos a 275 rpm en el agitador orbital o en extracción magnética a velocidad media que evidencie burbujas de la fase orgánica. Trasvasar a un balón de 200 o 250 mL, esperar a que se separen las fases y tomar de la fase orgánica. Tomar 4 mL de la fase orgánica y llevar un tubo de secado de rapidvap, puede ser necesario mover un poco el balón en forma circular para que el solvente se desprenda de las paredes y ascienda, enjuagar la punta o jeringa con que se tomó el extracto con 0.5 mL de acetona y verter el enjuague en el tubo mismo de secado. Secar totalmente con corriente de nitrógeno suavemente en el rapidvap a una temperatura programada de 30°C. Reconstituir a 2 mL con una mezcla de solventes acetona/acetato de etilo (1:1) grado cromatografía. Filtrar con filtro de jeringa de membrana inorgánica de 0.2 um y tomar 0.5 mL del filtrado en un vial. Adicionar 10 uL de una solución de trifénilfosfato (TPP) preparada en acetonitrilo de concentración de 10 mg/L, para una concentración final de ~ 97 ug/L. Adicionar finalmente 20 µL de la solución mezcla de trabajo APs. Inyectar 2 uL en el GC-MS modo splitless.

**Cleanup:** es recomendado remover las impurezas que ocasionen un efecto matriz significativo que no permita la identificación y cuantificación adecuada de los analitos con Florisil. Esta limpieza se puede realizar utilizando una columna cromatográfica de vidrio empacada con Florisil o utilizando cartuchos de extracción en fase sólida que contengan Florisil (8).

Se usan para el cleanup cartuchos de Florisil de 1 g de peso de lecho debido al volumen del extracto. El tamaño de partículas debe ser de 60 – 100 mesh. En un colector de vacío se acondiciona el cartucho de floril con 6 mL de n-hexano grado cromatografía a presión atmosférica, se deja el volumen a ras del lecho sin que este se seque, deje que el disolvente remoje todo el lecho de sorbente durante 5 minutos.

Se adiciona 2 mL del extracto con hexano, luego se adicionan 2 mL de acetona/hexano 10/90 v/v grado cromatografía, se eluye preferiblemente a presión atmosférica, se recoge todo el eluado sin dejar secar el lecho, cierre las válvulas y deje que el disolvente remoje todo el lecho de sorbente durante 1 minuto. Luego se regula una presión en el colector de vacío entre 10 y 20 kPa, se realizan 2 lavados de 3.5 mL de acetona/hexano 10/90 v/v grado cromatografía hasta sequedad (8). Se seca el eluado en el rapivap a una temperatura programada de 30°C. Se reconstituye a 2 mL con una mezcla de solventes acetona/acetato de etilo (1:1) grado cromatografía. Esta limpieza se realiza las veces necesarias hasta que las interferencias y efecto matriz permitan un desarrollo adecuado de la identificación de los analitos.

## ALGORITMO

### Determinación de pesticidas

Prender el GC/MS, cargar el método y esperar a que se estabilice por lo menos 6 horas. Realizar los tests de “tune evaluation” y “autotune” para garantizar las condiciones óptimas de trabajo, si no pasan los test tomar medidas correctivas.

Elaborar la curva de calibración por triplicado e inyectar. Realizar los cálculos de las regresiones según se ajusten mejor a los criterios de calidad.

Realizar las extracciones de las muestras y sus controles de calidad. Inyectar e interpolar en las curvas. → Registrar resultados.

## 8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

Se utilizan los software “qualitative analysis” y “quantitative analysis” del masshunter para evaluar los picos e identificar compuestos y realizar los cálculos respectivamente.

Se utiliza el tipo de regresión que evidencie mejor desempeño en los controles de calidad. El blanco puede incluirse en la curva de calibración si es necesario. Se acepta en coeficiente de correlación de 0.995 para regresión lineal y 0.990 para cuadrática.

Se utiliza el tipo de integración “universal” ofrecido por el “quantitative analysis” para abarcar el área de los picos múltiples que no alcance a integrar el software en su reconocimiento automático.

Identifique el componente de muestra comparando su tiempo de retención con el tiempo de retención de un cromatograma de referencia, su geometría de señal y la presencia confirmada de los iones de identificación dentro de los rangos de respuesta de radios. Si las comparaciones están dentro de los límites, la identificación se considera positiva.

## 9. SEGUIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD

La desviación estándar relativa (%RSD) de los factores de respuesta entre las lecturas de una muestra o patrón debe ser  $\leq 20\%$ .

Compare cada punto de calibración con la curva y vuelva a calcular su concentración. Si los valores recalcados no están dentro de los criterios de aceptación del método, hasta el doble del MRL  $\pm 50\%$ ; entre 3 y 5 veces el MRL  $\pm 20\%$ ; o más de 5 veces el MRL  $\pm 10\%$ , identifique la fuente de cualquier valor atípico(s) y corrija antes de la cuantificación de la muestra. Dejar registro de la revisión.

Cada lote o cada 20 muestras se debe realizar y registrar en la captura de datos lo siguiente:

- Analizar un blanco, realizar una acción correctiva si su resultado es  $\geq$  a la mitad del límite de cuantificación.
- Analizar un blanco enriquecido con el MRL. % Error aceptado  $\leq 50\%$ .
- Analizar un standard del punto 3. % Error aceptado  $\leq 20\%$ .
- Analizar un standard del punto 5. % Error aceptado  $\leq 20\%$ . Si se analizan aguas residuales domésticas en el lote.
- Analizar una muestra por duplicado. RPD  $\leq 20\%$ .
- Analizar una muestra por duplicado enriquecida con el punto 3. % Recuperación aceptado 65-135%. RPD  $\leq 20\%$ . (4)(9.3.2)
- Analizar un blanco enriquecido con el punto 3 para evaluar el efecto matriz de las muestras. % Recuperación aceptado 65-135%.

Se ha establecido un rango de recuperación aceptable para el surrogado entre 70 % y 130 %. Este criterio se fundamenta en la orientación general del Método EPA 8000D, el cual recomienda que los laboratorios establezcan sus propios límites estadísticos de recuperación con base en datos de desempeño. Aunque el método no impone un rango fijo, menciona que los laboratorios deben trabajar con los

usuarios de datos para definir intervalos de recuperación adecuados en función de los objetivos de calidad de datos (DQOs) del proyecto (Sección 2.10 y 9.0) (9).

Adicionalmente, este intervalo coincide con los márgenes de aceptación comúnmente utilizados en laboratorios acreditados bajo estándares como la ISO/IEC 17025, y es coherente con criterios utilizados en métodos oficiales como el EPA 8270D, donde la práctica habitual para surrogados oscila entre 70 % y 130 %, garantizando así la confiabilidad del análisis frente a pérdidas en la preparación de muestra o variabilidad instrumental (10).

Si la recuperación de cualquiera de dichos analitos cae fuera del rango de  $\pm 35\%$  de la cantidad enriquecida, y se demuestra que el rendimiento del laboratorio para ese analito está en control, se considera que el problema de recuperación encontrado con la muestra dosificada es de matriz relacionada, y no relacionada con el sistema. El resultado para ese analito en la muestra no fortificada se etiqueta como sospechoso/matriz para informar al usuario de los datos que los resultados son sospechosos debido a los efectos de la matriz (4)(9.6.3).

**Tabla 5. MRL (ppb) de los pesticidas en las matrices de análisis.**

Estándar	Superficial, marina, subterránea y potable.	Residual doméstica
$\alpha$ -HCH	1	1
Lindano	1	1
Clorotalonil	1	8
Aldrín	0.5	0.5
Clorpirifós	0.5	0.5
Endosulfan- $\alpha$	1	1
Endosulfan- $\beta$	1	1
Imazalil	4	4
DDD	1	1
Endrín aldehído	1	1
DDT	0.5	0.5
Propiconazol	2	2
Tebuconazol	2	2
Cipermetrina	1	1
Difenoconazol	8	8
Azoxistrobin	4	4

## 10. MANTENIMIENTO

El lavado de la jeringa, así como de la columna de debe realizar con metanol grado cromatografía. Se debe realizar la limpieza de la fuente cada no pase 3 veces consecutivas el “tune evaluation”. En lo posible realizar el mantenimiento del equipo cada año o el tiempo estimado en la evaluación de intervalos de calibración del laboratorio. El nivel del aceite de la bomba de vacío debe estar siempre óptimo.

## 11. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Comparación de dos metodologías para la determinación de residuos de plaguicidas en agua potable. Guerrero-Dallos, J.A.; Velandia - Rodríguez, N.Y. Rev Colomb Quim. 2014. 43(1): 17-24. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v43n1.50538>
- (2) Use of Analyte Protectants in GC-Analysis a way to improve peak shape and reduce decomposition of susceptible compounds. Reported by: EURL-SRM Version 1 (last update: 22.04.2013).
- (3) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA – AWWA – WEF. 24 ed. 2023.
- (4) Analysis of organohalide pesticides and commercial polychlorinated biphenyl (PCB) products in water by microextraction and gas chromatography. EPA Method 505. Revision 2.1. 1995.
- (5) Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides. M. Anastassiades et al. Journal of Chromatography A, Volume 1015, Issues 1–2, 10 October 2003, Pages 163–184.
- (6) <https://www.eurl-pesticides.datapool.eu/Member/Compound/StabilityData>
- (7) Optimization of Liquid-Liquid Extraction Methods for Analysis of Organics in Water. Glaze, W.W., Lin, C.C. EPA-600/S4-83-052, January 1984.
- (8) Florisil Cleanup. EPA Method 3620C. SW-846 Update V. Revision 4. July 2014.
- (9) United States Environmental Protection Agency. (2018). Method 8000D: Determinative chromatographic separations (SW-846, Revision 5). U.S. EPA. <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8000d-determinative-chromatographic-separations>.

(10) United States Environmental Protection Agency. (2007). Method 8270D: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) (SW-846, Revision 4). U.S. EPA. <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8270d-semi-volatile-organic-compounds-gc-ms>.

## 12. CONTROL DE CAMBIOS

Fecha	Resolución	Versión	Detalle
21/09/2018	300-03-10-23-1604	01	Aprobación inicial con código y nombre D-5.4-87: DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS EN AGUAS POR GC-MS, MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO. MÉTODO MULTIRESIDUO PROPIO.
14/02/2019	300-03-10-23-0169	02	Revisión general del método, donde se ajustó gran parte del mismo, pasando de la determinación de seis (6) pesticidas a quince (15) en la aplicación del método.
19/11/2019	300-03-10-23-1429	03	Se adiciona dentro de la estructura del método la sección 2 – ALCANCE, así: "Este método analítico enmarcado por la espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases es utilizado para la determinación de Pesticidas varios y aplicable para las matrices: Potable, Superficial, Residual, Subterránea y Marina, en concentraciones a partir del MRL (definido experimentalmente para cada pesticida) en adelante, teniendo en cuenta como rango de trabajo establecidos para cada uno de ellos. Por otro lado, en la sección 11 – SEGUIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD, en la tabla 5. – se corrigen los MRL correspondientes a: Aldrín (de 1 a 0.5 ppb), Endosulfan- $\alpha$ (de 1 a 0.666 ppb), Endosulfan- $\beta$ (de 1 a 0.334 ppb), DDT (de 1 a 0.5 ppb) y Cipermetrina (de 2 a 1 ppb). En la sección 8 – PROCEDIMIENTO se cambia la proporción de mezcla de los solventes, pasando de 4/1 a 7/1 - hexano/diclorometano. Se cambia la codificación del documento pasando de D-5.4-87 a D-7.2-48 de acuerdo a la nueva versión de la Norma – ISO/IEC 17025:2017.
18/07/2020	300-03-10-23-0792	04	Se disminuye la curva de PCB a la mitad debido al alto consumo que presenta. Se documenta en las interferencias que en condiciones alcalinas en la etapa de extracción, $\alpha$ -HCH, lindano, endosulfan I y II y endrin están sujetos a descomposición (3, 6410B). Se documenta que se debe analizar un blanco enriquecido con el punto 3 para evaluar el efecto matriz de las muestras. % Recuperación aceptado 65-135%.
24/11/2023	300-03-10-23-2554	05	Se organiza la estructura general del documento
09/07/2025	100-03-10-23-1338	06	Se documenta el criterio de aceptación del surrogado en el numeral 9 y se registran las siguientes referencias bibliográficas: (9) United States Environmental Protection Agency. (2018). Method 8000D: Determinative chromatographic separations (SW-846, Revision 5). U.S. EPA. <a href="https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8000d-determinative-chromatographic-separations">https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8000d-determinative-chromatographic-separations</a> . (10) United States Environmental Protection Agency. (2007). Method 8270D: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) (SW-846, Revision 4). U.S. EPA. <a href="https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8270d-semi-volatile-organic-compounds-gc-ms">https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8270d-semi-volatile-organic-compounds-gc-ms</a> .

Última línea-----última línea-----última línea