



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



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. Secretaria 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 PCB'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.

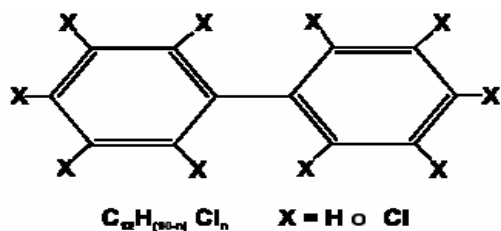


Figura 1. Estructura molecular.

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 |
|----------------------|-------|-------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------------------|--------------------------|
| Limite 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 comuniquen 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>

⁴CONTITUCION 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.

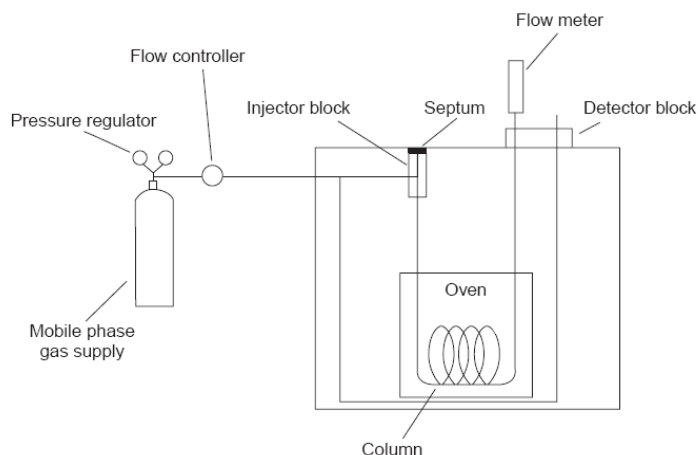


Figura 4. Esquema general de un cromatógrafo de gases (Harvey, 2000).

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 m²/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.

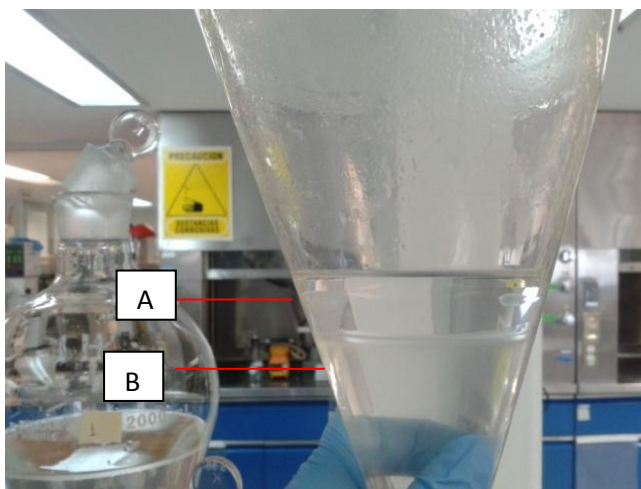


Figura 7. Separación de las fases, orgánica (A) e inorgánica (B).

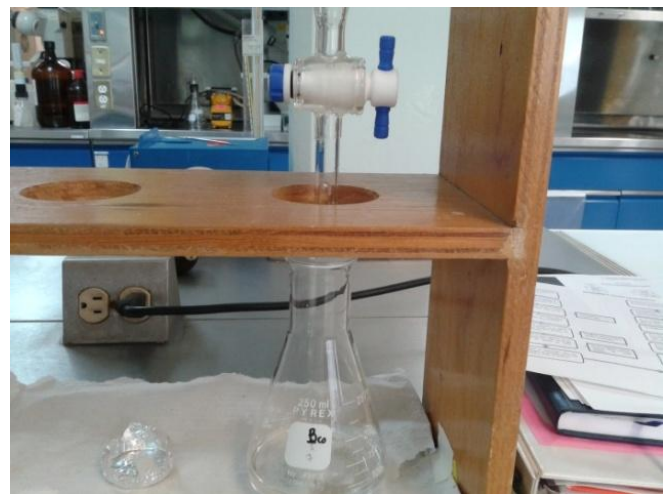


Figura 8. Fase orgánica se colecta en matraz erlenmeyer.



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 congénere 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: $\leq 20\%$.

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'-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.

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. ARRÉQUÍN 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 Lídice 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: cotemarnat@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
  
```

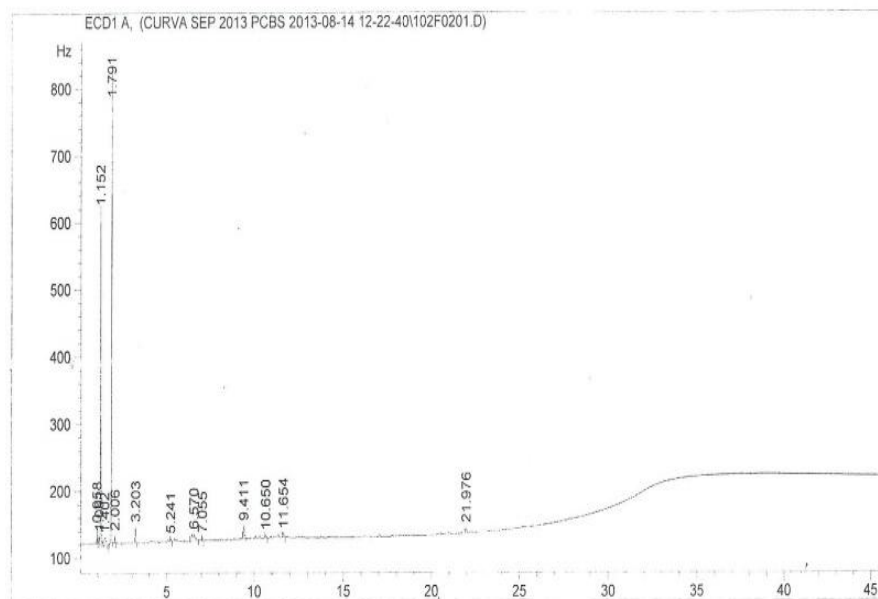


Figura 17. Blanco de curva de calibración

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
  
```

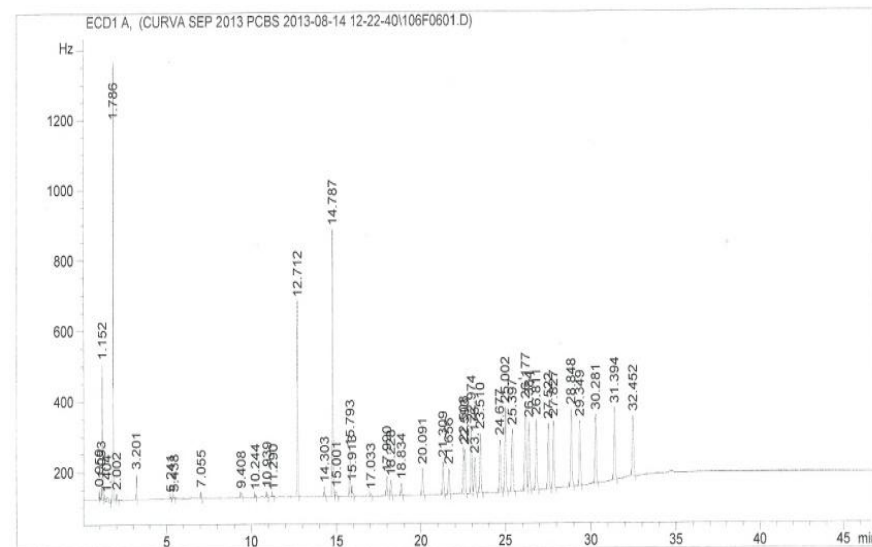


Figura 18. Cromatograma inyección de 10 ppb

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
=====
```

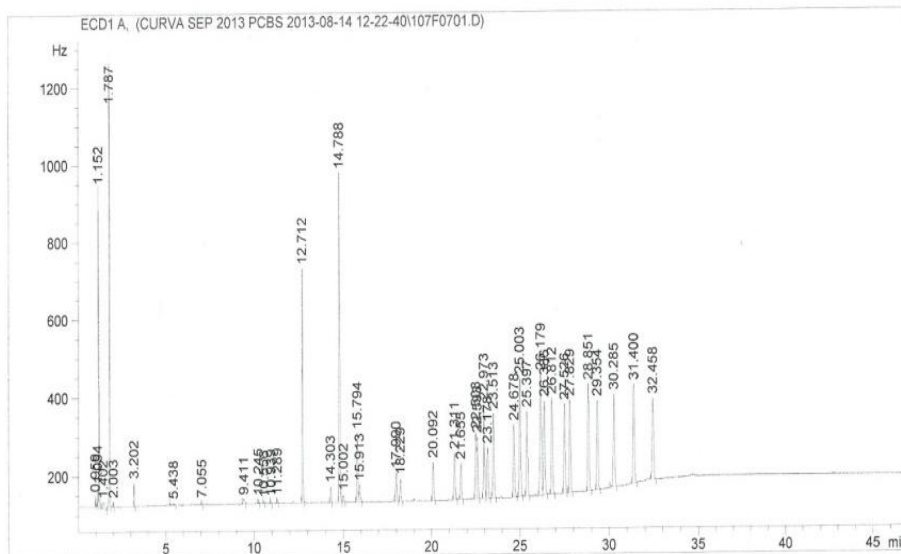


Figura 19. Cromatograma inyección de 15 ppb

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
=====
```

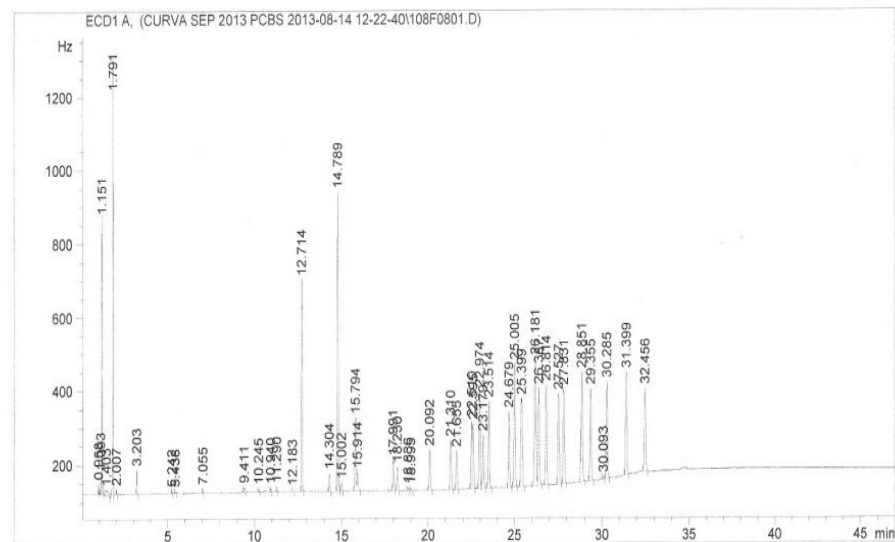


Figura 20. Cromatograma de inyección 20 ppb

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
=====
```

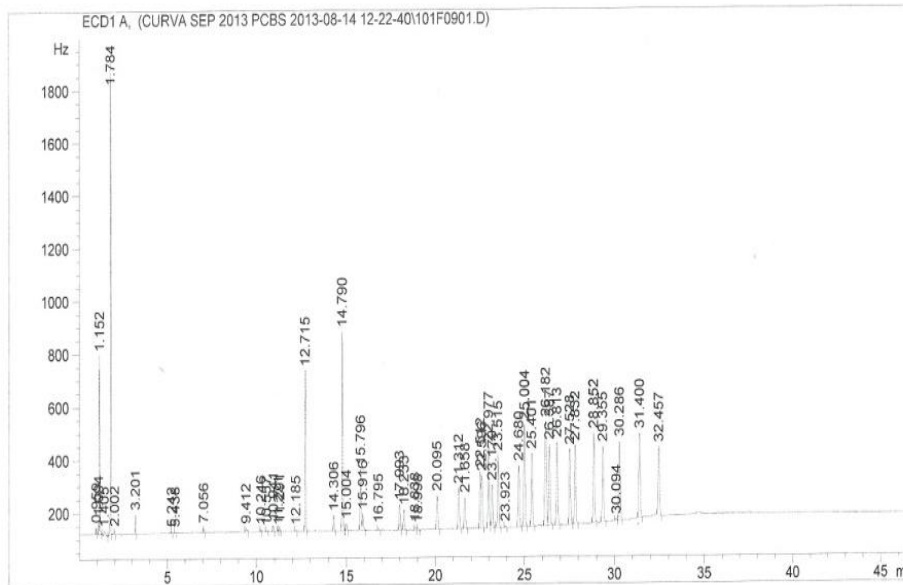


Figura 21. Cromatograma de inyección de 25 ppb

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
=====
```

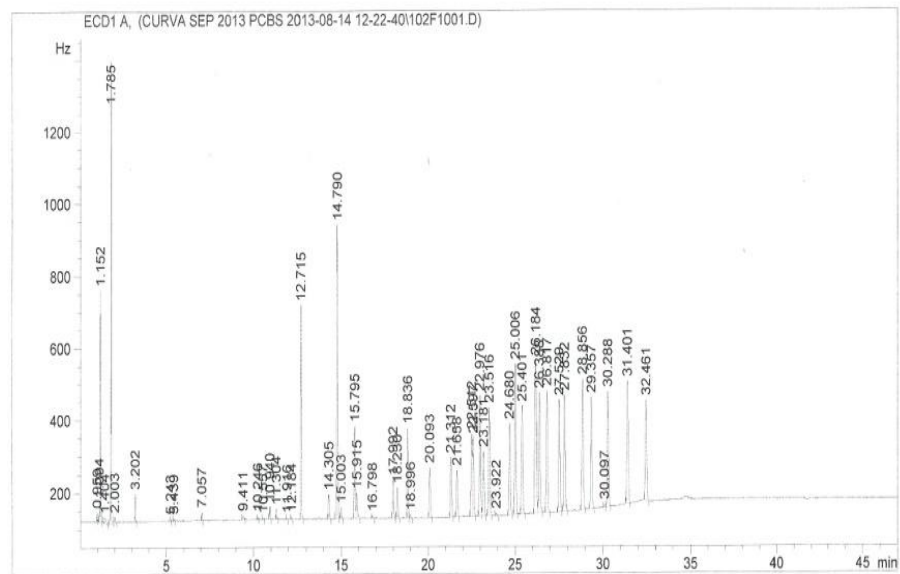


Figura 22. Cromatograma de inyección de 30 ppb

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\104F1201.D
Sample Name: 50 ppb

```
=====
Acq. Operator   : VGL                               Seq. Line : 12
Acq. Instrument : Instrument 1                       Location  : Vial 104
Injection Date  : 14/08/2013 11:34:28 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
=====
```

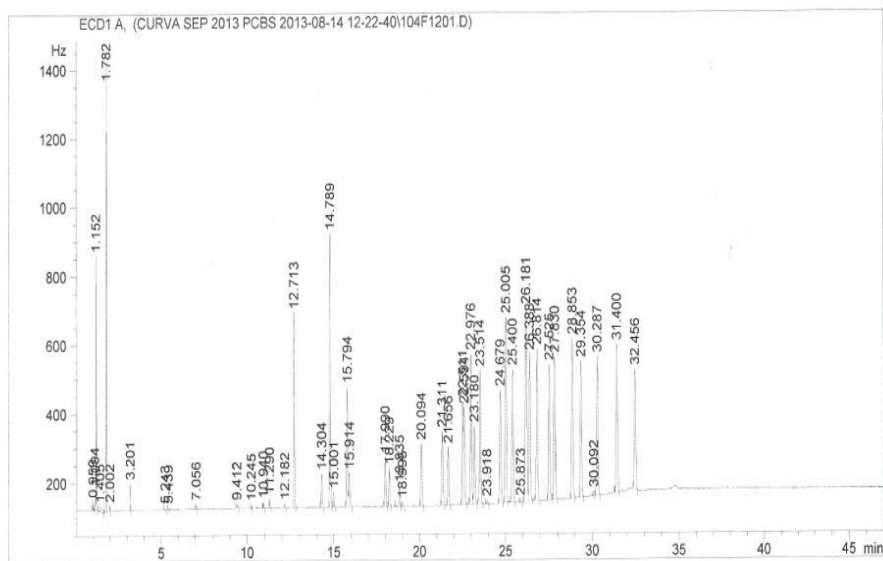


Figura 23. Cromatograma de inyección de 50 ppb

C. Cromatogramas de Muestras Control

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSTBCTESIS 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\MCPSTBCTESIS 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
```

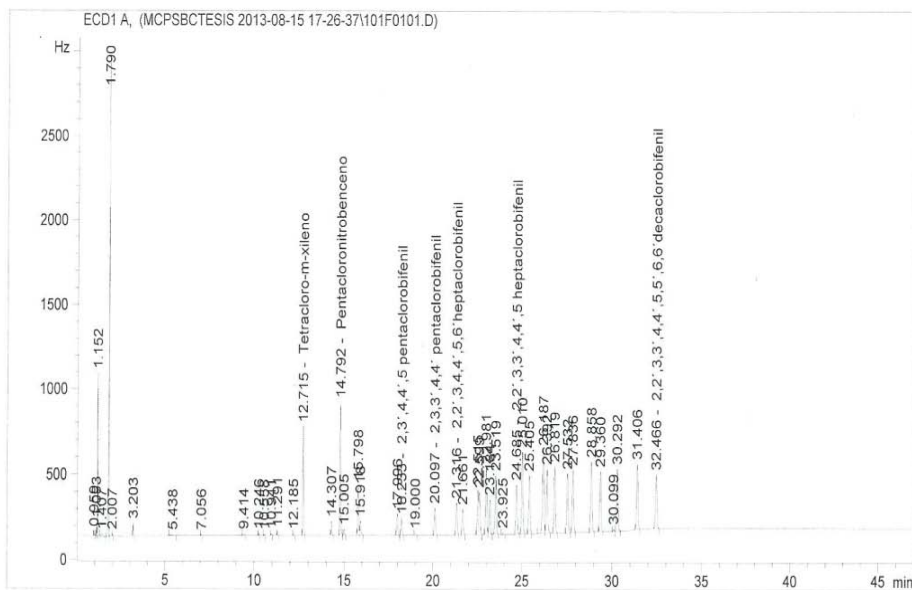


Figura 24. Cromatograma de Muestra Control 1.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSTBCTESIS 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\MCPSTBCTESIS 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
```

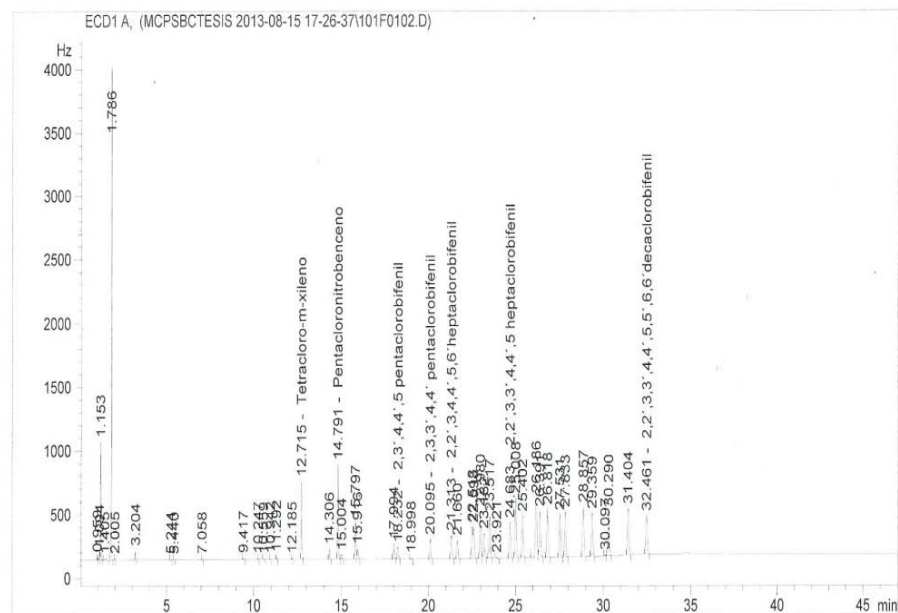


Figura 25. Cromatograma de Muestra control 2.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSTBCTESIS 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\MCPSTBCTESIS 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\MCPSTBCTESIS 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\MCPSTBCTESIS 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
```

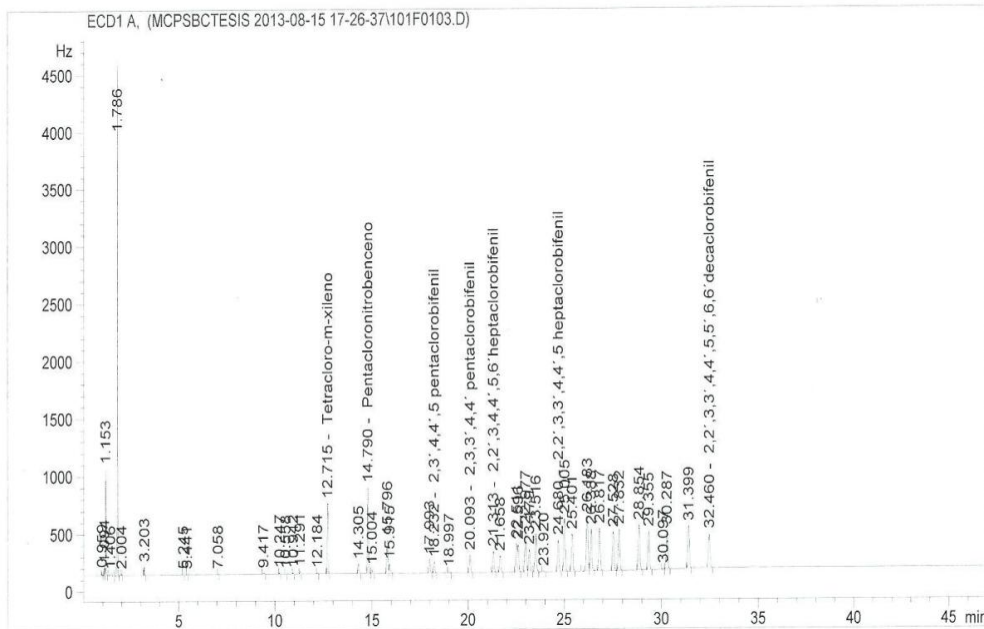


Figura 26. Cromatograma de Muestra control 3.

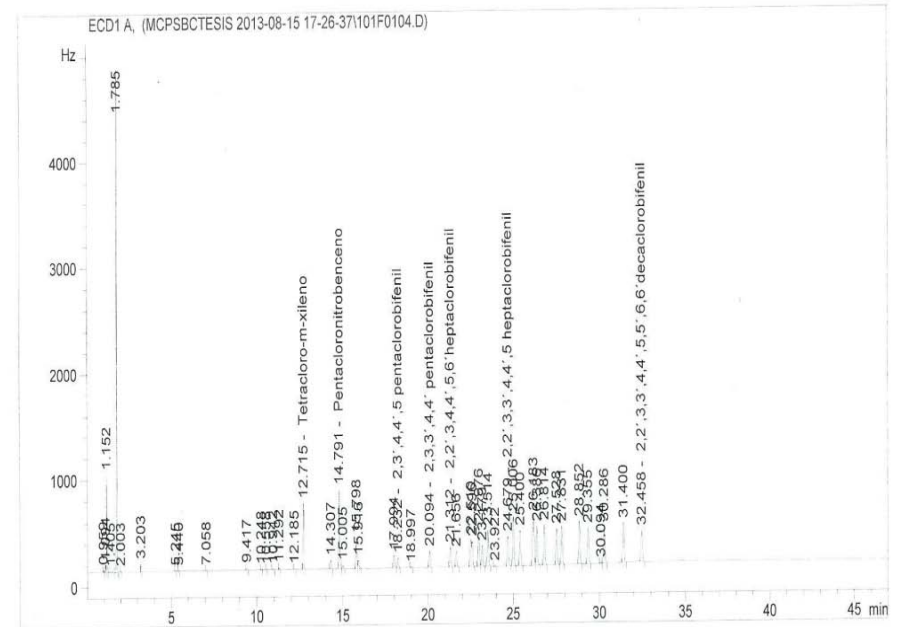


Figura 27. Cromatograma de Muestra Control 4.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSTBCTESIS 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\MCPSTBCTESIS 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
```

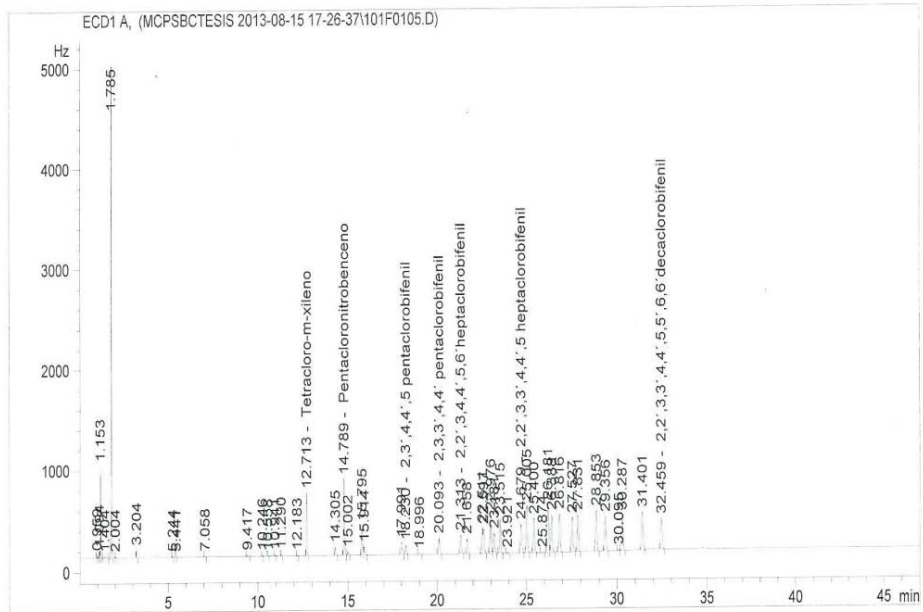


Figura 28. Cromatograma de Muestra Control 5.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSTBCTESIS 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\MCPSTBCTESIS 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
```

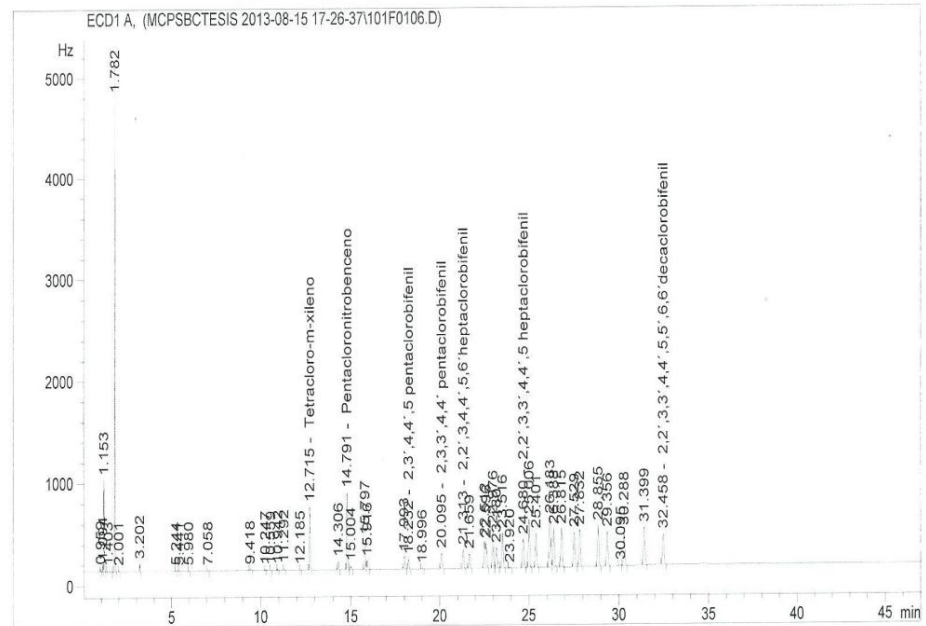


Figura 29. Cromatograma de Muestra Control 6.

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

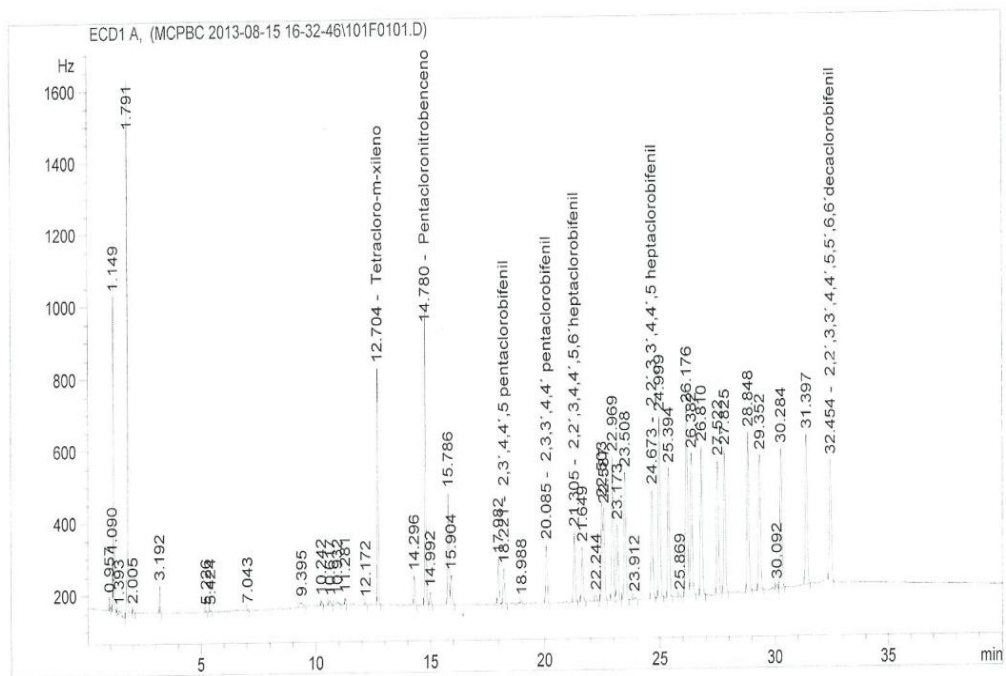


Figura 30. Cromatograma de Muestra Control 7.

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 | 552.05374000 | | | | | | | | | |
| 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 _{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 | 156.55243200 | | | | | | | | | |
| 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 _{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 20.00000000 Conc. | Ym 373.79211000 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 24.00000000 Conc. | Ym 526.86798800 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 Conc. | 613.99779600 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 Conc. | 1005.87652800 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 -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 | -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 -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 | -20.60910917 | -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 | 968.42939400 | | | | | | | | | |
| 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 | -5.79292833 | -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 | 1029.02571400 | | | | | | | | | |
| 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 | -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 | |

Tabla 38. Curva de calibración para Decaclorobifenilo. Tiempo de retención: 32.456

| COMISION NACIONAL DEL AGUA | | | | | | | | | | |
|--|----------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|--|----------------------|--------------------------|------------------------------------|
| GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA | | | | | | | | | | |
| LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA | | | | | | | | | | |
| PARAMETRO: | | | | | | | | | | |
| FECHA: | | | | | | | | | | |
| ANALISTA: | | | | | | | | | | |
| Xm | Ym | | | | | | | | | |
| 23.00000000 | 970.37435600 | | | | | | | | | |
| 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 | 12.79349333 | -970.37435600 | 941626.39078242 | -23.00000000 | 529.00000000 | 22318.61018800 | 0.00000000 | 0.69013725 | 163.67347167 |
| 15.00000000 | 668.07330000 | 637.30275159 | -302.30105600 | 91385.92845872 | -8.00000000 | 64.00000000 | 2418.40844800 | 225.00000000 | 0.60832515 | 946.82664919 |
| 20.00000000 | 844.73220000 | 845.47250435 | -125.64215600 | 15785.95136433 | -3.00000000 | 9.00000000 | 376.92646800 | 400.00000000 | 0.60051141 | 0.54805053 |
| 30.00000000 | 1241.05774000 | 1261.81200986 | 270.68338400 | 73269.49437369 | 7.00000000 | 49.00000000 | 1894.78368800 | 900.00000000 | 0.60646187 | 430.73971722 |
| 50.00000000 | 2098.00854000 | 2094.49102087 | 1127.63418400 | 1271558.85292535 | 27.00000000 | 729.00000000 | 30446.12296800 | 2500.00000000 | 0.71938274 | 12.37294083 |
| 115.00000000 | 4851.87178000 | 4851.87178000 | 0.00000000 | 2393626.61790450 | 0.00000000 | 1380.00000000 | 57454.85176000 | 4025.00000000 | | 1554.16082944 |
| a | 12.79349333 | | S_{vix} | 22.76079106 | | n | 5.00000000 | | L.D. | 1.64006471 |
| b | 41.63395055 | | S_b | 0.61269990 | | 1/n | 0.20000000 | | b² | 1733.38583846 |
| r | 0.99967530 | | S_a | 17.38384132 | | 1+1/n | 1.20000000 | | S_{vix}/b | 0.54668824 |
| | | | | | | | | | L.C. | 5.46688238 |

E. Gráficos control de exactitud.

GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 4-clorobifenilo

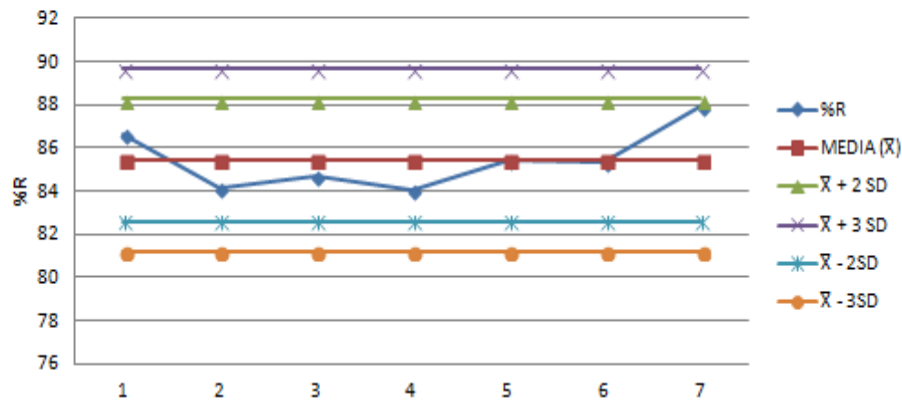


GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,2'-Diclorobifenilo

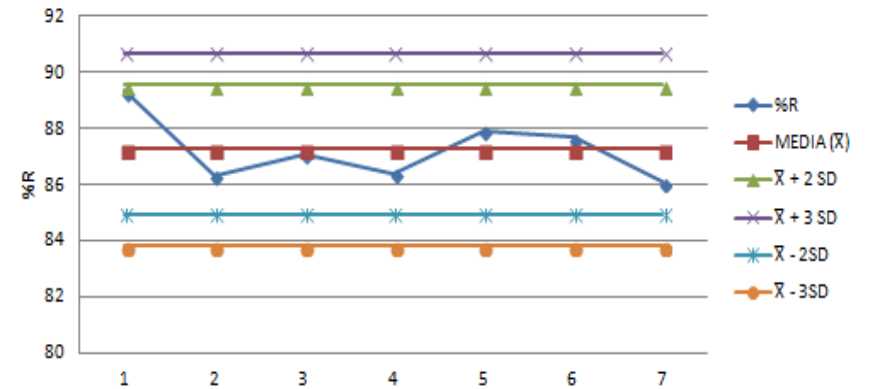


GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,2',6-Triclorobifenilo

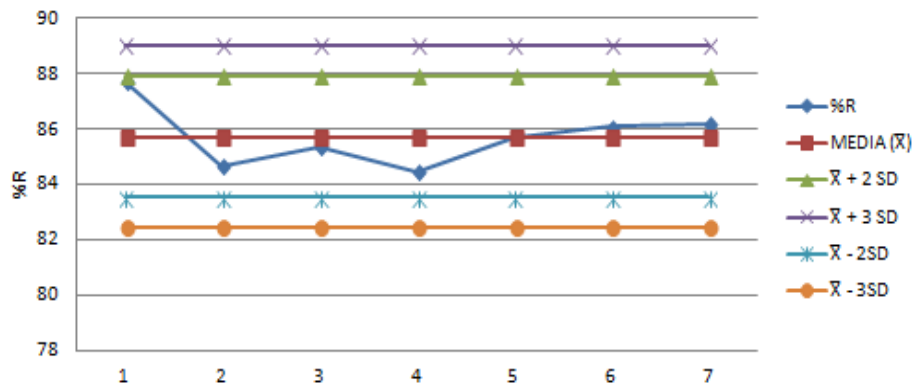
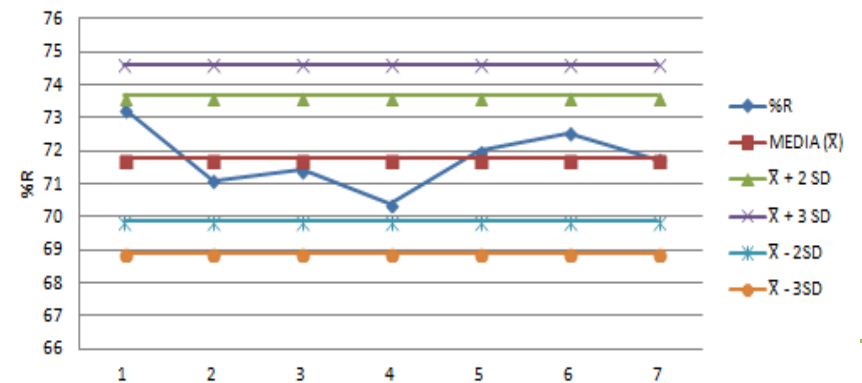
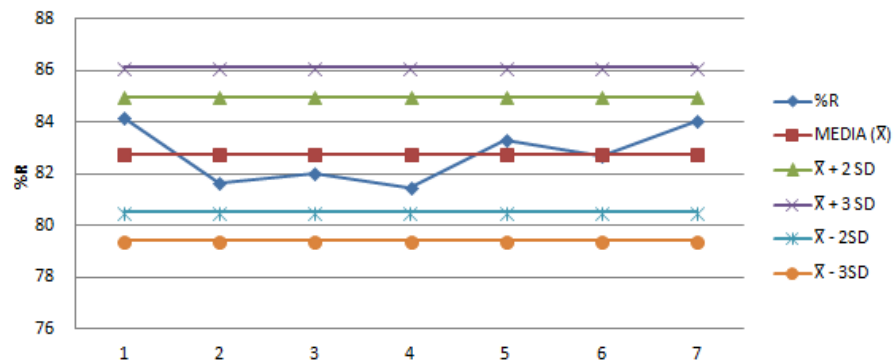


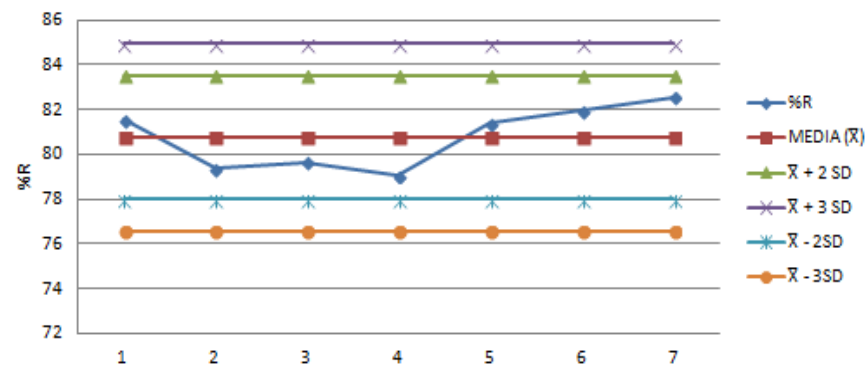
GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo



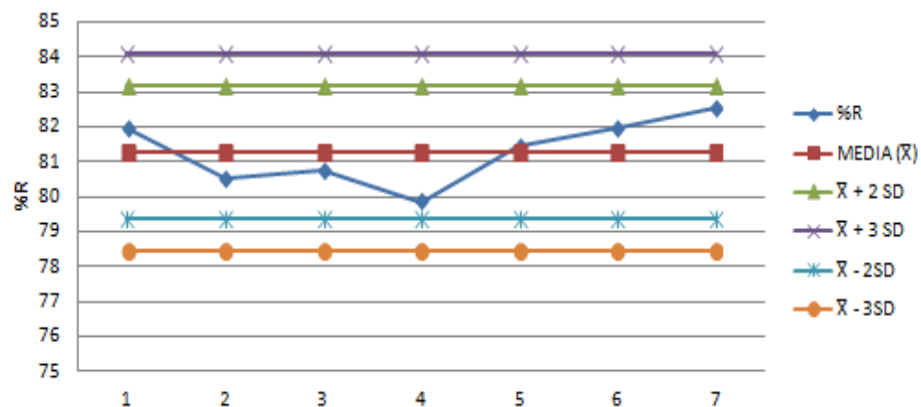
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3,3',4,4'-
Pentaclorobifenilo**



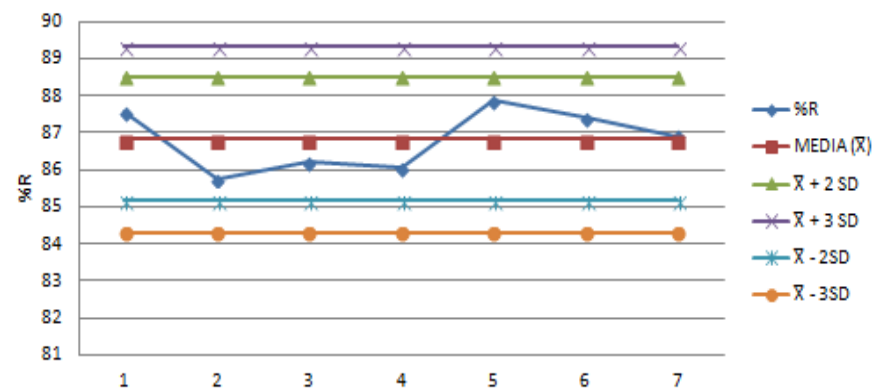
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo**



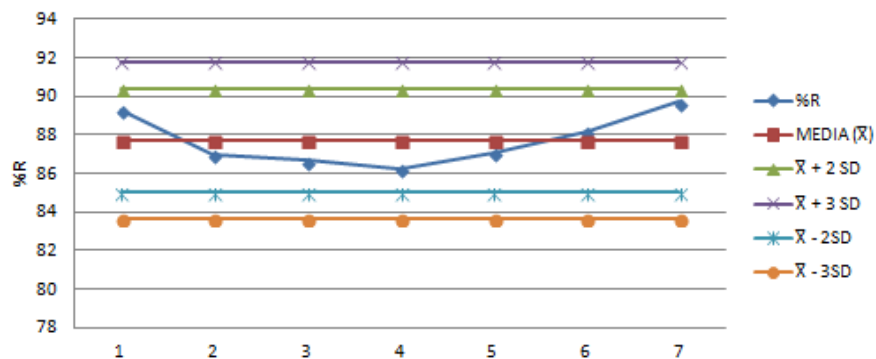
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 3,3',4,4'-
Tetraclorobifenilo**



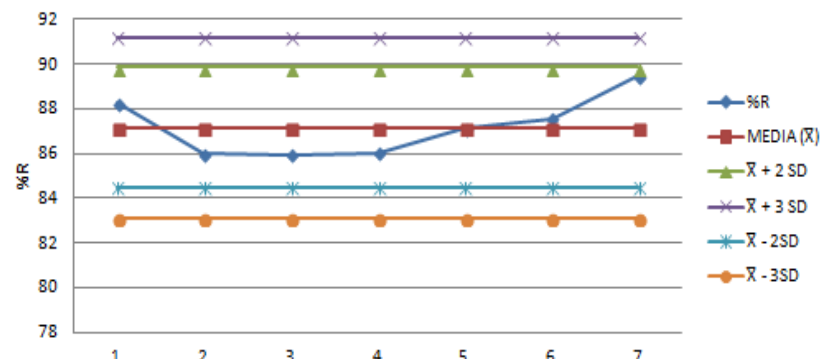
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3,4,4',5-
Pentaclorobifenilo**



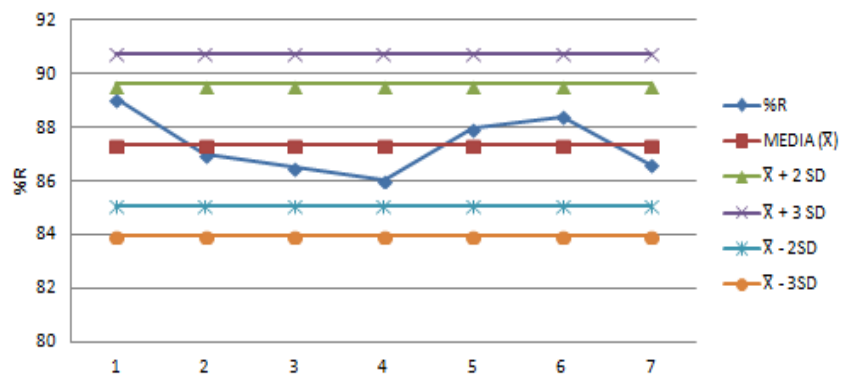
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3',4,4',5'-
Pentaclorobifenilo**



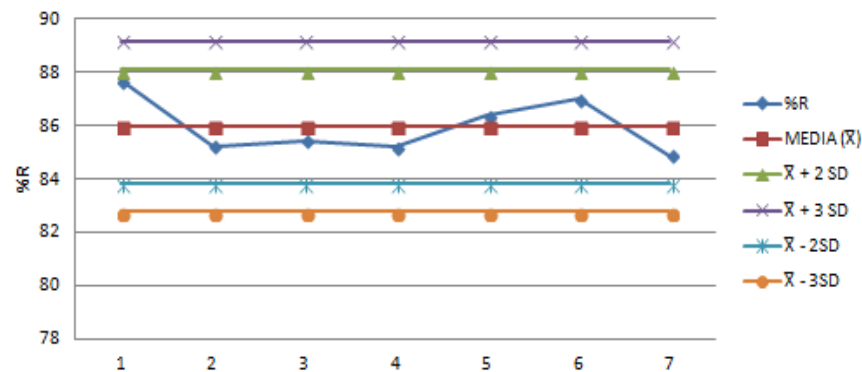
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 3,3',4,4',5'-
Pentaclorobifenilo**



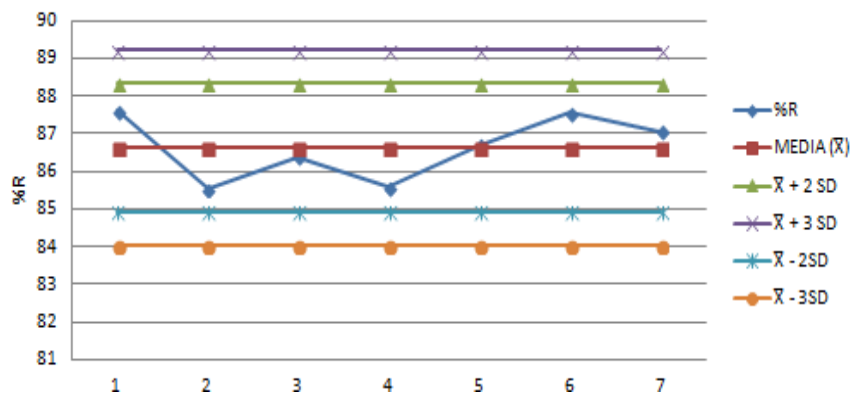
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenilo**



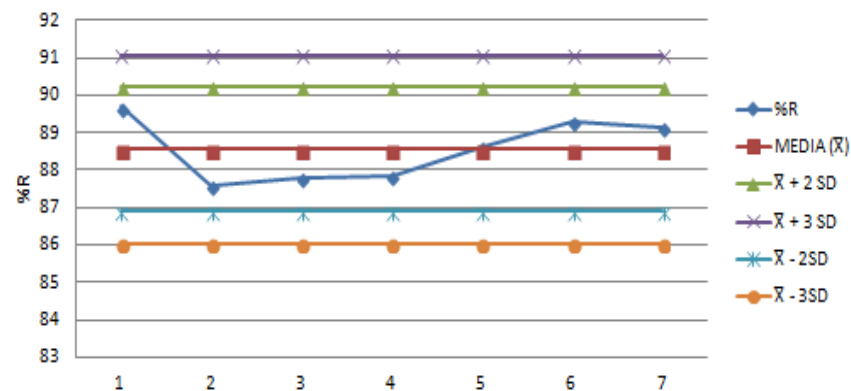
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3,3',4,4',5'-
Hexaclorobifenilo**



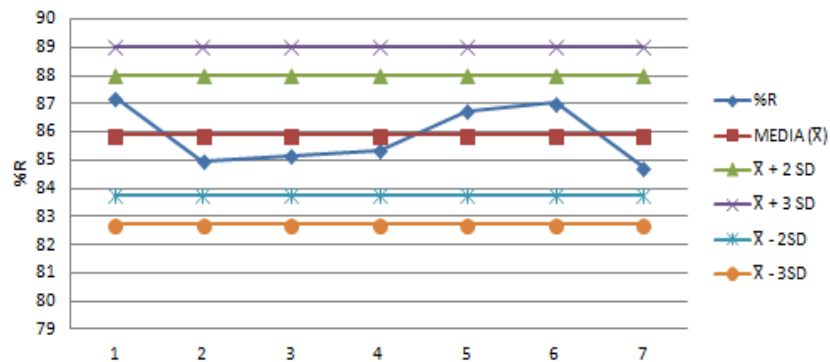
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,3',4,4',5-Heptaclorobifenilo**



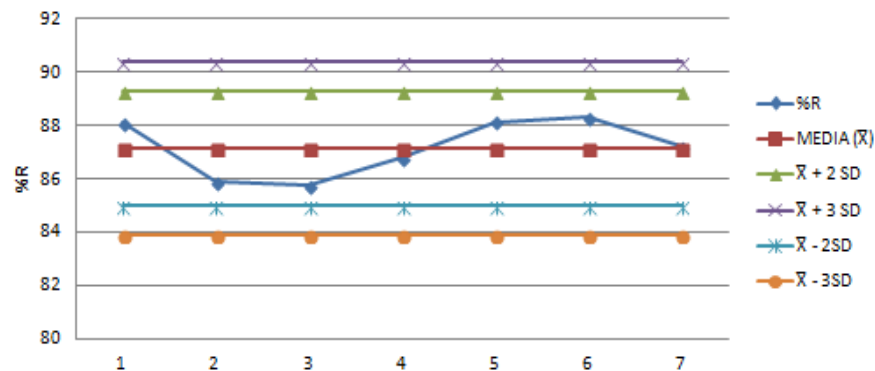
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3,3',4,4',5'-
Hexaclorobifenilo**



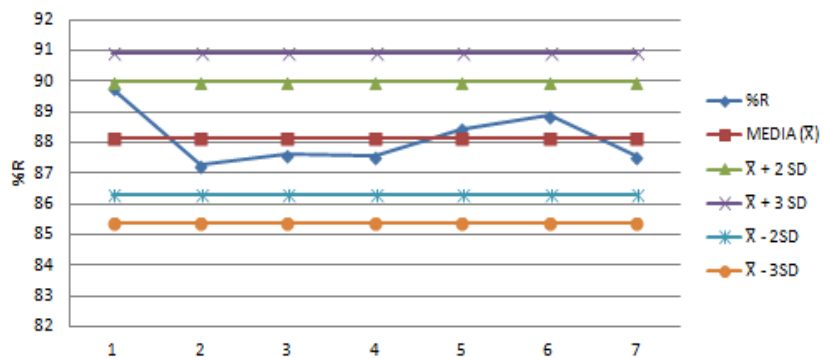
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo**



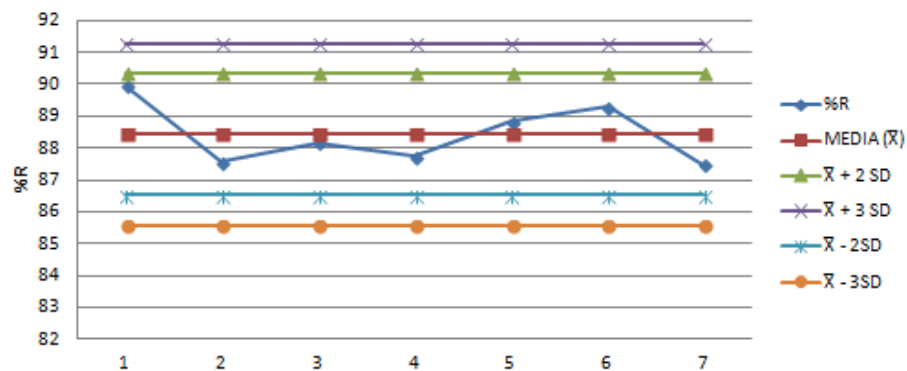
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 3,3',4,4',5,5'-
Hexaclorobifenilo**



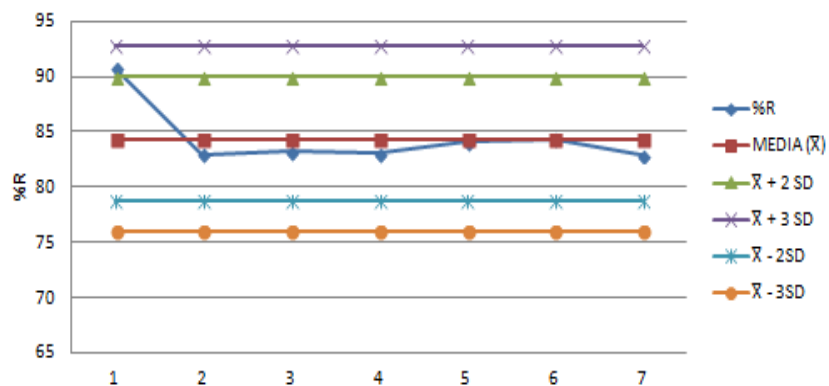
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo**



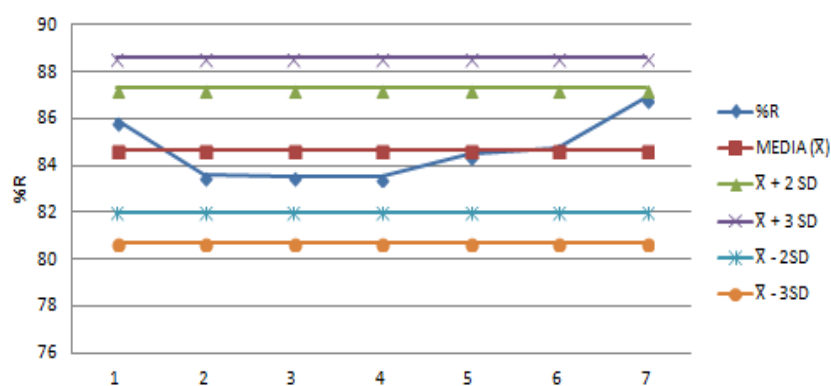
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo**



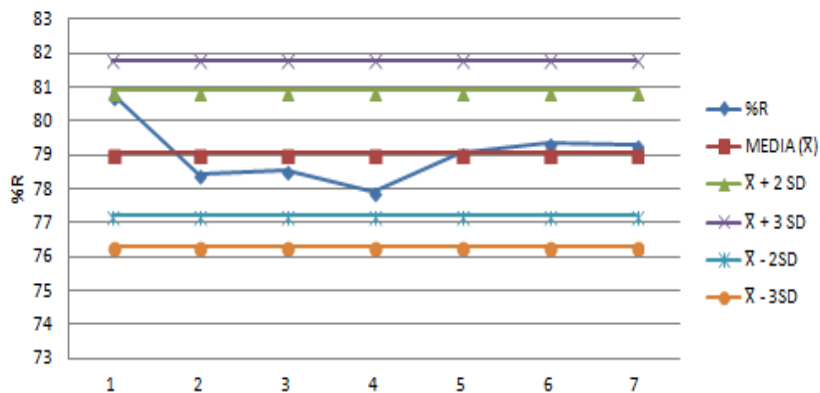
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,4,5,6,6'-Heptaclorobifenilo**



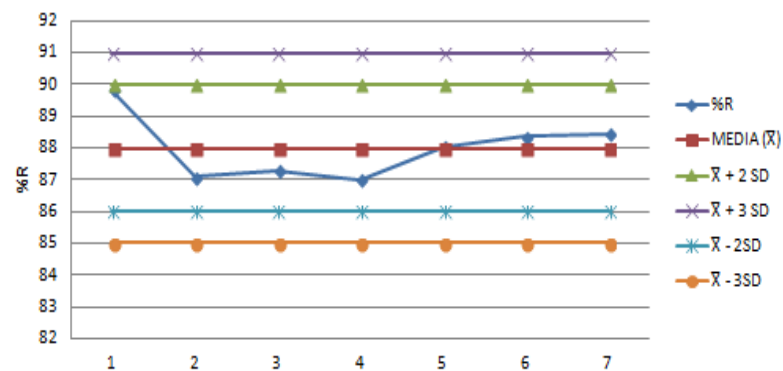
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,4,5,5',6-Heptaclorobifenilo**



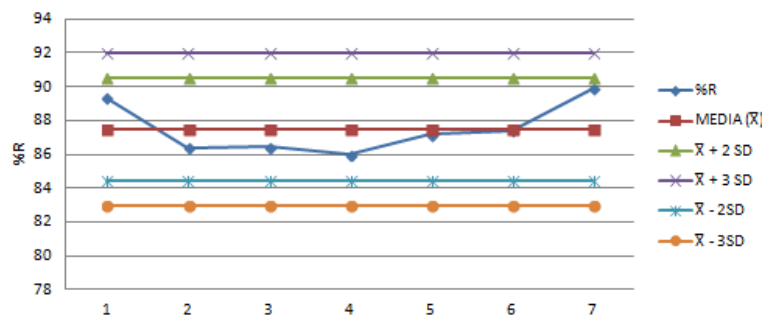
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo**



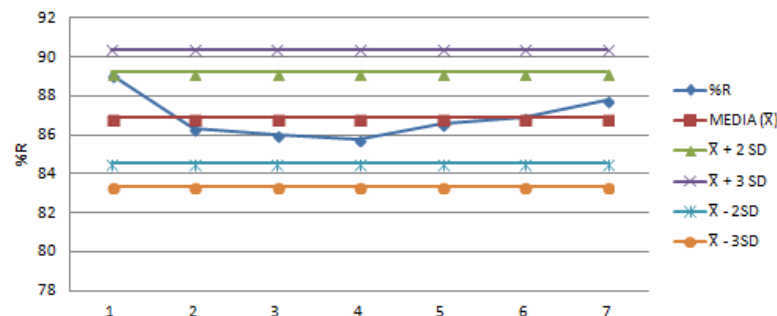
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octaclorobifenilo**



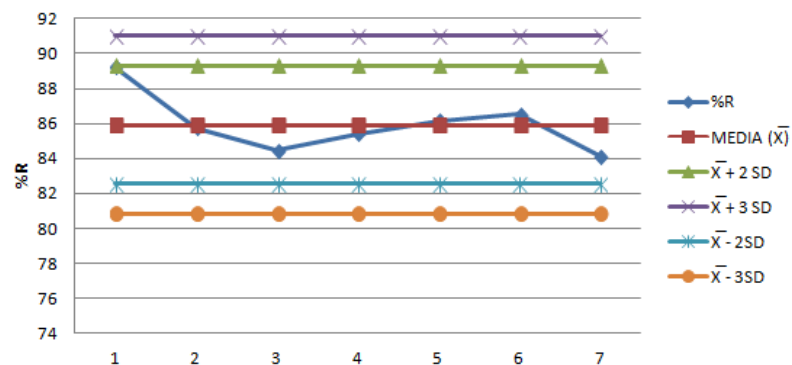
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,3,3',4,4',5,5',6-Octaclorobifenilo**



**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 a 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