

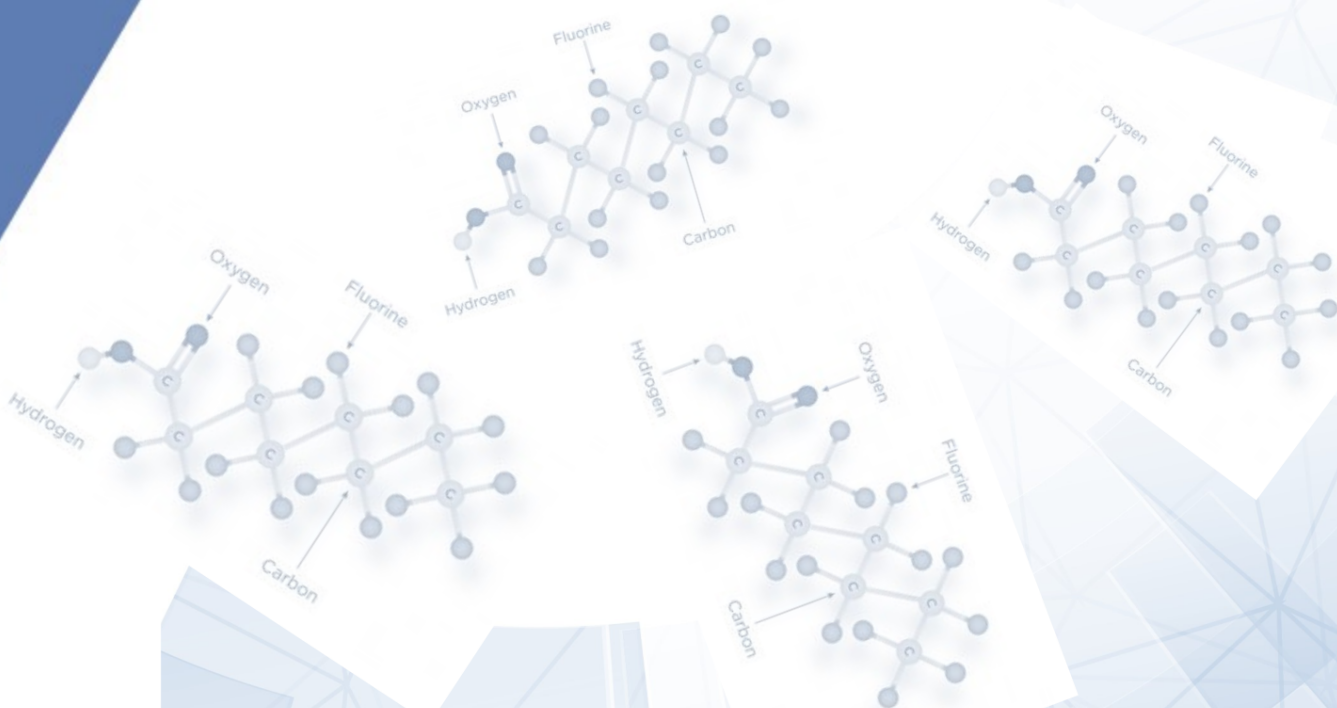


Plan de Monitoreo Global de Contaminantes Orgánicos Persistentes

Protocolo 2

Protocolo para el análisis de éteres de difenilos policlorados (PCB) y plaguicidas organoclorados (OCP) en leche materna, aire y suero humano

Noviembre de 2013



Procedimiento para el análisis de contaminantes orgánicos persistentes en matrices ambientales y humanas para la aplicación del Plan de Monitoreo Global en el marco del Convenio de Estocolmo

Protocolo2:

Protocolo para el análisis de éteres de difenilos policlorados (PCB) y plaguicidas órganoclorados (OCP) en leche materna, aire y suero humano

Subdivisión de productos químicos
Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA)
Economía División

Ginebra

Noviembre de 2013

Este documento ha sido preparado por el:

Instituto de Estudios Ambientales
Universidad VU
De Boelelaan 1087
NL-1081HV Ámsterdam
Países Bajos

Para:

Subdivisión de productos químicos
Economía División
Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente

En el marco del proyecto “Establecimiento de herramientas y métodos para incluir los nueve nuevos COP en el Plan de Monitoreo Global”; Proyecto ID GFL 2328-2760-4B97 con la asistencia financiera del Fondo Mundial para el Medio Ambiente.

1 ALCANCE

El Plan de Monitoreo Global del Convenio de Estocolmo establece un marco para el análisis de los contaminantes orgánicos persistentes (COP); en él se enumeran los congéneres que se recomienda analizar en las matrices principales (ver el capítulo 2 de la “Orientación para el Plan de Monitoreo Global para contaminantes orgánicos persistentes”, PNUMA 2013). Es preciso contar con un protocolo que garantice que estos compuestos se analicen siempre correctamente y de la misma manera en los diferentes laboratorios. Con el fin de asistir a los laboratorios en su análisis de los COP, la Subdivisión de productos químicos de la División de Tecnología, Industria y Economía (DTIE) del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente está desarrollando procedimientos genéricos para el análisis de los COP iniciales y los nuevos.

Este procedimiento cubre difenilos policlorados (PCB) y plaguicidas órganoclorados (OCP). El presente protocolo describe los métodos de preparación, extracción, purificación y análisis de seis PCB indicadores y OCP (verTabla1) en leche materna, suero humano y aire.

Tabla1: PCB y OCP a analizar con el protocolo de base

| Número del congénere de PCB | Estructura |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| 28 | 2,2',4-triclorodifenilo |
| 52 | 2,2',5,5'-tetraclorodifenilo |
| 101 | 2,2',4,5,5'-pentaclorodifenilo |
| 138 | 2,2',3,4,5,5'-hexaclorodifenilo |
| 153 | 2,2',4,4',5,5'-hexaclorodifenilo |
| 180 | 2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorodifenilo |

| Plaguicidas (COP iniciales) | Plaguicidas (COP nuevos) |
|----------------------------------|--------------------------|
| Aldrin | α -HCH |
| Clordanos | β -HCH |
| <i>cis</i> -clordano | Lindano (γ -HCH) |
| <i>trans</i> -clordano | Endosulfan |
| <i>trans</i> -nonaclor | α -Endosulfan |
| Oxiclordano | β -Endosulfan |
| DDT | Endosulfan sulfato |
| <i>o,p'</i> -DDD | Pentaclorobenceno |
| <i>p,p'</i> -DDD | |
| <i>p,p'</i> -DDE | |
| <i>o,p'</i> -DDE | |
| <i>o,p'</i> -DDT | |
| <i>p,p'</i> -DDT | |
| Dieldrin | |
| Endrin | |
| Heptaclor | |
| <i>cis</i> -Heptacloro epóxido | |
| <i>trans</i> -Heptacloro epóxido | |
| Hexaclorobenceno (HCB) | |
| Mirex | |

Los siguientes plaguicidas COP no se incluyen en este protocolo ya que el procedimiento analítico requiere una mayor sofisticación: la clordeconayel toxafeno.

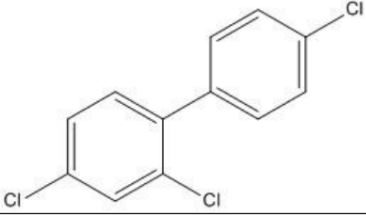
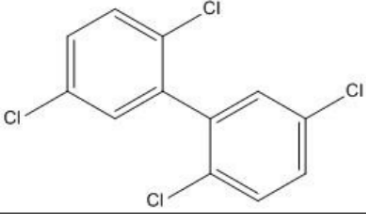
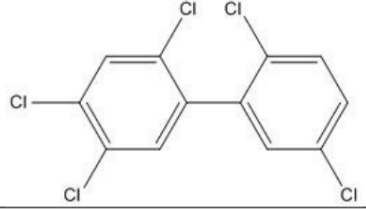
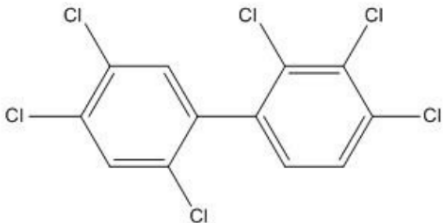
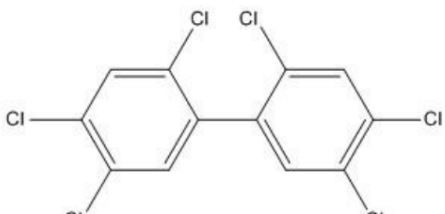
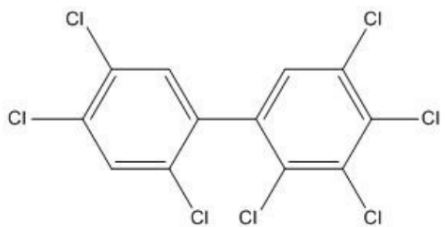
| | |
|---------|--|
| PCB 28 |  |
| PCB 52 |  |
| PCB 101 |  |
| PCB 138 |  |
| PCB 153 |  |
| PCB 180 |  |

Figura1: Estructuras de los seis indicadores de congéneres de PCB

2 PRINCIPIO

Todos los analitos de interés, *i.e.*, seis indicadores de PCB y OCP deben ser liberados de sus matrices porque la mayoría de los componentes de las matrices interfieren en la determinación final. Se puede extraer PCB y OCP de las muestras de leche materna utilizando la extracción líquido-líquido (LLE, por sus siglas en inglés), de las muestras de aire (en espumas de poliuretano (PUF por sus siglas en inglés)) con extracción Soxhlet, y de las muestras de suero humano con extracción en fase sólida (SPE por sus siglas en inglés). La purificación de todos los extractos puede realizarse en una columna de Al_2O_3 , seguido de una fraccionación en una columna de sílice desactivado al 1,5% (p/p) y/o una purificación en una columna de sílice ácido. El análisis instrumental de los extractos limpios de todas las muestras se realiza mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de captura de electrones (GC-ECD) con un sistema de columna doble, luego de lo cual se puede identificar y cuantificar todos los compuestos de interés.

3 PRECAUCIONES

Antes de comenzar el análisis y la preparación de los materiales necesarios es esencial tomar un par de precauciones.

1. Es preciso analizar la contaminación de los blancos de los disolventes y materiales utilizados durante el análisis para probar que no contengan ningún PCB y OCP de interés.
2. El presente protocolo describe el análisis de PCB y OCP. No obstante, es posible cambiar algunos parámetros y condiciones analíticas descritas de este protocolo, y aun así obtener los mismos resultados. Si se dieran esos cambios, habría que optimizar y validar la totalidad del método para garantizar la comparabilidad de los datos.

4 MATERIALES Y REACTIVOS

4.1 Materiales

Balanza (precisión: 0,01 g)

Matraz de base redonda (1 L)

Agitador

Desecador

Estufa (140 °C)

Tubos de centrifuga de vidrio (10 ml y 25 ml)

Pipetas (100 μ L y 2 ml)

Instrumental de vidrio Soxhlet y estufa eléctrica o baño María

Muestreador pasivo para discos de espuma de poliuretano (PUF)

Agitador tipo vórtex

Baño ultrasónico

Refrigerador (4 °C)

Centrífuga (3.000 rpm)

Instrumental de vidrio Kuderna-Danish (KD)

Tubos colectores de vidrio (10 ml, 20 mly 30 ml)

Aparato de SPE

Columnas de vidrio con fritada de vidrio de 22 cm x 20 mm de diámetro interno (d.i.)

Columnas de vidrio para gel de sílice de 15 cm de largo x 11 mm de d.i.

Vial de vidrio para cromatografía de gases (2 ml)

Precinto, aluminio de plata 11 mm, PTFE/ Revestimiento de caucho (los precintos no deben contener azufre) Chromacol 9102013285

Taponadora/ destapadora

Pipetas capilares de vidrio Pasteur

Columna capilar CP-SIL 8 CB (Agilent Chrompack CP8753), largo 60 m, id 0.25 mm, espesor de la película 0.25 µm

Columna capilar CP-SIL 19 CB (Agilent Chrompack CP8722), largo 60m, id 0.25 mm, espesor de la película 0.25 µm

4.2 Reactivos y químicos

Agua, desmineralizada

Al₂O₃, MP Alumina B-Super I (EcoChrom), MP Biochemicals 04571, Eschwege, Alemania,

Gel de sílice 60 (0,063 mm-0,200 mm), Merck 1.07734, Darmstadt Alemania

H₂SO₄, 95%-97%, pro análisis, Sigma Aldrich 30743, Steinheim, Alemania

n-Hexano, Ultra Resi-Analyzed, J.T. Baker 9262, via Avantor Performance Materials B.V., Deventer, Países Bajos

n-Pentano, Picograde, Promochem, SO-1282, via LGC Standards, Wesel, Alemania

Iso-octano, suprasolve, Merck producto No 1.15440, Darmstadt, Alemania

Stock PCB 103, Ultra Scientific RPC-040AS, 100 µg/ml en isooctano, North Kingstown, Rhode Island, Estados Unidos

Stock PCB 198, Ultra Scientific RPC-075AS, 100 µg/ml en isooctano, North Kingstown, Rhode Island, Estados Unidos

Patrón interno (I.S.) (PCB 103 + PCB 193) (125 ng/ml en iso-octano)

Acetona, Ultra Resi-Analyzed, no. 9254, J.T.Baker, Deventer, Países Bajos

I.S. (PCB 103 + PCB 193) (125 ng/ml en acetona)

Ácido fórmico 98-100%, Sigma Aldrich 27001, Steinheim, Alemania

Disco de PUF, 14 cm x 1.35 cm, área de superficie 365 cm², masa 4,40 g, volumen 207 cm³, Tisch Environmental, Cleves, OH, EE.UU.

Diclorometano (DCM), Picograde, Promochem SO-1185, via LGC Standards, Wesel, Alemania

Hexano/ DCM (5:1, v/v)

NaCl, Sigma Aldrich, S9625, Steinheim, Alemania

Gas nitrógeno

Tolueno, pro análisis, grado reactivo analítico, Fisher Chemical, Loughborough, Leicestershire, RU

Gránulos de ebullición, lavados con acetona y tolueno

Cartuchos de SPE: Oasis™ HLB (500 mg/6 ml), Waters 186000115, Milford Massachusetts EE.UU.

Metanol, HPLC grado gradiente, J.T. Baker, Deventer, Países Bajos

Na₂SO₄ anhidro, pro análisis; calentado durante 16 horas a 400 °C, Sigma Aldrich 71960, Steinheim, Alemania

Dietil éter (DEE), pro análisis, Merck Emsure® 1.00921, Darmstadt, Alemania

DEE en hexano (15%, v/v)

Lana de vidrio silanizada, J.T. Baker, Deventer, Países Bajos

Hexano/ DCM (4:1, v/v)

Soluciones concentradas Individual PCB, Ultra Scientific

Solución de calibración de PCB (0-250 ng/ml)

Solución de calibración de OCP (0-250 ng/ml), hecha a medida por Accu Standard

4.3 Instrumentación

GC-ECD, Agilent, Santa Clara, CA, Estados Unidos GC: 6890.

Inyector: 7683

ECD: G2397A (μ-ECD)

Software para integración, manejo y almacenamiento de datos, Software Chemstation: D.03.00.611, Agilent, Santa Clara, CA, Estados Unidos

5 PREPARACIÓN AL₂O₃, SÍLICE DESACTIVADO Y SÍLICE ÁCIDO

5.1 Preparación de Al₂O₃ con 8% de agua

- Adicionar 8 g de agua desmineralizada a 92 g de Al₂O₃ en un matraz de fondo redondo. Utilizar una balanza de precisión;
- Homogenizar la mezcla agitando manualmente hasta que no se vean más grumos mayores de aproximadamente 1 cm³;
- Luego, agitar el gel de sílice en un agitador unas pocas horas; y
- Almacenar en un desecador toda la noche (¡no menos!).

5.2 Preparación de sílice desactivado con 1,5% de agua

- Adicionar aproximadamente 0,5 kg de gel de sílice a un matraz de fondo redondo;
- Calentar el gel de sílice en una estufa a 140 °C durante 1 noche;
- Dejar enfriar el gel de sílice hasta llevarlo a temperatura ambiente en un desecador;
- Agregar 1,5 g de agua desmineralizada a 98,5 g de gel de sílice;

- Homogenizar la mezcla agitando manualmente hasta que no se vean grumos mayores de aproximadamente 1 cm³;
- Luego, agitar el gel de sílice en un agitador unas pocas horas; y
- Conservar en un desecador toda la noche.

5.3 Preparación de sílice ácido (40% H₂SO₄ (p/p))

- Utilizar una balanza de precisión para adicionar, en un matraz de fondo redondo de 1 l, 200 g de H₂SO₄ a 300 g de gel de sílice;
- Homogenizar la mezcla agitando manualmente hasta que no se vean más grumos mayores de aproximadamente 1 cm³;
- Luego, agitar el gel de sílice en un agitador unas pocas horas; y
- Almacenar en un desecador toda la noche.)

6 MÉTODO

6.1 Preparación de la muestra

Nota: ¡Todo el instrumental de vidrio debe enjuagarse con hexano o pentano antes de su uso!

6.1.1 Leche materna

- Homogeneizar las muestras manualmente agitando 1 min;
- Pesar 5 ml de leche en un tubo de vidrio vacío (25 ml);
- Adicionar 100 µL I.S. (125 ng/ml en iso-octano);
- Agregar 2 ml de ácido fórmico.

6.1.2 Aire

Para el muestreo del aire se utilizan discos PUF.

6.1.2.1 *Preparación del PUF*

- Pre limpieza de un PUF:
 - Realizar una extracción Soxhlet en el PUF con acetona (24 h), seguido de hexano (24 h);
 - Secar el PUF y almacenar en un desecador (24 h).

6.1.2.2 *Muestreo de aire:*

Colocar un PUF en un muestreador pasivo durante tres meses en un lugar de muestreo en exteriores. Evitar cualquier posibilidad de contaminación por las manos (use guantes), etc.

6.1.2.3 *Preparación de la muestra de aire:*

- Retirar el PUF del muestreador; y
- Agregar 100 µl de P.I. (100 ng/ml en isooctano) al PUF.

6.1.3 Suero humano

- Homogenizar las muestras de suero humano (10 ml) agitando manualmente durante 1 min;
- Pesar 5 ml de la muestra de suero humano en un tubo de vidrio de centrífuga (10 ml);
- Agregar 100 µl de P.I. (125 ng/ml en iso-octano);
- Colocar las muestras en agitador tipo vórtex y sonicarlas durante 20 min;
- Mantener las muestras durante una noche en un refrigerador;
- Agregar 1,5 ml de ácido fórmico y 2 ml de agua desmineralizada a la muestra; y
- Colocar las muestras en agitador tipo vórtex y sonicarlas durante 20 min.

6.2 Extracción de las muestras

Nota: ¡Asegurarse de enjuagar todo el material de vidrio con hexano o pentano antes de usarlo!

6.2.1 Leche materna

Para la extracción de la leche materna se utiliza LLE

- Agregar 12 ml de hexano/ DCM (5:1, v/v) a la muestra;
- Agitar manualmente y centrifugar durante 10 min a 3000 rpm;
- Si se forman emulsiones entre las dos fases, agregar pequeñas cantidades de NaCl hasta producir su disrupción;
- Transferir la capa superior, orgánica a un tubo de colector de vidrio vacío (30 ml);
- Repetir la extracción con 12 ml de hexano/ DCM (5:1, v/v);
- Transferir la capa superior, orgánica al mismo tubo colector;
- Agregar 1 ml de isooctano al extracto; y
- Concentrar el extracto a 1 ml en un baño María (máx. 40 °C) bajo un flujo de nitrógeno.

6.2.2 Aire

- Cortar el PUF en pedazos con tijeras limpias;
- Hacer una extracción Soxhlet del PUF con DCM (12 h);
- Agregar 1 ml de isooctano, y 2 gránulos de ebullición al matraz de KD; y
- Concentrar el extracto a 1 ml usando un rotavapor o un KD. Si se usa un rotavapor, asegurarse de mantenerlo limpio enjuagando minuciosamente el refrigerador entre las muestras.

6.2.3 Suero humano

Para la extracción del suero se utiliza SPE.

- Instalar un cartucho de SPE en el aparato de SPE;
- Lavar el cartucho de SPE con 5 ml de DCM con un flujo de 1,5 ml/min;
- Acondicionar el cartucho de SPE con 5 ml de metanol seguido de 5 ml de agua con un flujo de 1,5 ml/min;

- Agregar el extracto de la muestra al cartucho de SPE con un flujo de 0,4 ml/min;
- Lavar el cartucho de SPE con 1 ml de agua;
- Secar el cartucho bajo una corriente de nitrógeno a 20 psi durante 10 min, seguido de centrifugado (15 min, 4000 rpm);
- Eluir el PCB y los OCP del cartucho en un tubo colector limpio (20 ml) con 5 ml de Hexano seguido de 3 ml de DCM; y
- Concentrar el extracto a aproximadamente 1 ml en baño María (máx. 40 °C) bajo un flujo de nitrógeno.

6.3 Purificación de la muestra

6.3.1 Leche materna, aire, y suero humano

La purificación de la muestra de extractos de leche materna, aire y suero humano consta de tres pasos. Primero, los extractos deben ser purificados en una columna de Al_2O_3 . El segundo paso involucra la fraccionación en una columna de sílice desactivado al 1,5% (p/p). Después de este segundo paso, hay que analizar los extractos con GC-ECD para los OCP vulnerables a la oxidación (aldrin, dieldrin, endrin, α y β -endosulfan) y α y β -heptacloroepóxido. Después de analizar los extractos, se puede realizar un paso adicional de purificación en una columna de sílice ácida, para obtener cromatogramas más limpios para la fracción de OCP.

6.3.1.1 *Purificación en una columna de Al_2O_3*

- Preparar una columna de Al_2O_3 llenando una columna de vidrio (con una frita de vidrio) con 15 g de Al_2O_3 al 8% desactivado (ver el párrafo 5.1) seguido de 1 cm de Na_2SO_4 ;
- Vibrar la columna hasta que la altura de la columna deje de caer;
- Enjuagar la columna con 20 ml de pentano;
- Traer el extracto de la muestra en la columna;
- Enjuagar el tubo de la muestra 3 veces con 1 ml de pentano;
- Colocar un matraz de KD bajo la columna;
- En cuanto se haya hundido la solución en la columna, eluir el PCB y los OCP de la columna con 210 ml de pentano;
- Adicionar 1 ml de isooctano y 2 gránulos de ebullición al matraz KD; y
- Concentrar el extracto hasta 1 ml usando un rotavapor o KD.

6.3.1.2 *Fraccionación en una columna de sílice desactivado al 1,5 % (p/p)*

- Preparar una columna de sílice desactivado al 1,5 % (p/p), llenando una columna de vidrio con 1,8 g de sílice desactivado con agua al 1,5% (ver 5.2) seguido de 1 cm de Na_2SO_4 .
- Hacer vibrar la columna hasta que la altura de la columna haya dejado de caer;
- Adicionar 6 ml de hexano para acondicionar la columna;
- Adicionar el extracto de la muestra a la columna en cuanto el menisco llegue a la capa de Na_2SO_4 ;

- Colocar un tubo colector (20 ml) bajo la columna para recoger la fracción 1:
 - Enjuagar el tubo del extracto tres veces con 1 ml de hexano y agregarlo a la columna;
 - Eluir con los 11 ml de hexano;
- Colocar un nuevo tubo bajo la columna en cuanto el hexano se haya hundido en la columna para coleccionar la fracción 2:
 - Eluir con 10 ml de DEE en hexano (15%, v/v) (seguido de 25 ml de DEE cuando se tiene que analizar β -endosulfan);
- Adicionar 1 ml de isooctano a ambos tubos;
- Concentrar los extractos a 500 μ L en un baño María (máx. 40 °C) bajo un flujo de nitrógeno; y
- Transferir los extractos a un vial de GC y analizar mediante GC-ECD o GC/MS.
 - La fracción 1 contiene todo el PCB y los plaguicidas no polares (ver el Apéndice 1).
 - La fracción 2 contiene los plaguicidas polares (ver el Apéndice 1).

6.3.1.3 Purificación en una columna de sílice ácido

Nota: Antes de la purificación en una columna de sílice ácido se debe analizar los extractos en busca de OCP vulnerables a la oxidación (ver la sección 6.3).

- Preparar una columna de sílice ácido preparando una pipeta Pasteur de vidrio consecutivamente con lana de vidrio, y 1 g de H₂SO₄-sílica al 40% (ver la sección 5.1).
- Enjuagar la columna con 6 veces 1 ml de Hexano/ DCM (4:1, v/v);
- Traer el extracto de la muestra en la parte superior de la columna;
- Colocar un tubo colector (10 ml) bajo la columna;
- Enjuagar el tubo de la muestra 2 veces con 0,5 ml de hexano/ DCM (4:1, v/v);
- Eluir el PCB y los OCP de la columna con 2 ml de hexano/ DCM (4:1, v/v);
- Adicionar 1 ml de isooctano al tubo colector.
- Concentrar los extractos a 500 μ L en un baño María (máx. 40 °C) bajo un flujo de nitrógeno; y
- Transferir los extractos en un vial de vidrio de GC y analizar con GC-ECD (ver la sección 7).

7 ANÁLISIS INSTRUMENTALES

Por favor, tener en cuenta que el gradiente y las configuraciones de ECD dependen del sistema de GC-ECD y del tipo de columnas utilizadas. Esas configuraciones deben optimizarse para los instrumentos y columnas internos.

- Instalar las columnas analíticas en la GC;
- Verificar el sistema haciendo una verificación señal a ruido inyectando la solución de calibración con la menor concentración; normalmente un nivel de señal a ruido (S/R) de 3 es aceptable;
- Hacer un método en el software para los análisis de PCB y los OCP. Las configuraciones para la separación y detección en un GC-ECD se presentan en la Tabla 2;
- Colocar todos los viales con extractos, blancos, y soluciones de calibración en la bandeja del muestreador automático;
- Hacer una secuencia en la computadora, las soluciones de calibración, el blanco y el material de referencia en orden aleatorio; y
- Iniciar la secuencia.

Tabla2: Configuraciones para los análisis de PCB y OCP en un sistema de doble columna de GC-ECD

| | |
|----------------------------|--|
| Columna 1: | Columna capilar CP-SIL 8 CB (Agilent Chromoack CP8753), largo 60 m, d.i. 0,25 mm, espesor de la película 0,25 μ m |
| Columna 2: | Columna capilar CP-SIL 19 CB (Agilent Chrompack CP8722), largo 60m, d.i. 0,25 mm, espesor de la película 0,25 μ m |
| Programa de temperatura: | 90 °C (3 min), 30 °C/min a 200 °C (15 min), 5 °C/min a 265 °C (5 min), 3 °C/min a 275 °C (15 min). Tiempo total = 58,00 min. |
| Tipo de gas acarreador: | Gas de helio |
| Flujo de gas: | 1 ml/min |
| Volumen de inyección: | 1 μ L |
| Temperatura de inyección:* | 80 °C (0,7 min), 12 °C/min a 250 °C (4 min), 12 °C/min a 350 °C (44 min) Tiempo de estabilización: 0,1 min |
| Modo de inyección: | Splitless pulsado |
| Presión de pulso | 170 kPa |
| Tiempo de pulso: | 1,5 min |
| Flujo de purga: | 50 ml/min |
| Tiempo de purga: | 1,4 min |
| Detector: | ECD (2x) |
| Flujo compensatorio: | 30 ml/min |
| Gas compensatorio: | N ₂ |

No todos los inyectores son capaces de realizar esta técnica de splitless en frío. En ese caso utilice una temperatura de inyección fija de 270 °C.

8 CUANTIFICACIÓN

Para la identificación y la cuantificación se dispone de programas de software como Chemstation, Totalchrom, etc. Utilizar el software para identificar los picos meta (en ambas columnas) en los cromatogramas de GC-ECD basado en el tiempo de retención (TR) (ver la Tabla 3 para los tiempos de retención de PCB y OCP en una columna CP-SIL 8 CB y una columna CP-SIL 19 CB).

Tabla3: Configuración de GC-ECD para la separación de PCB y OCP en un sistema de doble columna con una columna de CP-SIL 8 CB y una columna CP-SIL 19

| Compuesto | TR (min) en CP-SIL 8 | TR (min) en CP-SIL 19 |
|-------------------------------|----------------------|-----------------------|
| PCB 28 | 20.267 | 21.624 |
| PCB 52 | 22.003 | 23.327 |
| PCB 103 (P.I.) | 24.108 | 24.988 |
| PCB 101 | 26.306 | 27.442 |
| PCB 153 | 30.214 | 31.416 |
| PCB 138 | 31.641 | 33.365 |
| PCB 180 | 35.709 | 37.771 |
| PCB 198 (P.I.) | 38.250 | 39.572 |
| | | |
| Pentaclorobenceno | 12.569 | 12.98 |
| α -HCH | 15.788 | 18.887 |
| Hexaclorobenceno | 16.297 | 16.871 |
| β -HCH | 16.938 | 24.571 |
| γ -HCH | 17.403 | 21.054 |
| Heptaclor | 21.235 | 22.278 |
| Aldrin | 23.047 | 23.712 |
| PCB 103 P.I. | 24.111 | 24.988 |
| <i>cis</i> -Heptaclorrepóxido | 24.939 | 26.995 |
| Oxiclordano | 25.013 | 26.312 |
| <i>trans</i> -Clordano | 26.072 | 28.423 |
| <i>o,p'</i> -DDE | 26.18 | 27.542 |
| α -Endosulfan | 26.697 | 28.299 |
| <i>cis</i> -Clordano | 26.785 | 28.763 |
| <i>trans</i> -Nonaclor | 27.025 | 28.845 |
| <i>p,p'</i> -DDE | 27.609 | 28.993 |
| Dieldrin | 27.883 | 29.947 |
| <i>o,p'</i> -DDD | 28.014 | 30.439 |
| Endrin | 28.876 | 31.025 |
| <i>p,p'</i> -DDD | 29.491 | 32.885 |
| <i>o,p'</i> -DDT | 29.717 | 31.258 |
| <i>cis</i> -Nonaclor | 29.862 | 33.471 |
| Endosulfan sulfato | 31.303 | 38.354 |
| <i>p,p'</i> -DDT | 31.371 | 33.968 |
| Mirex | 38.055 | 37.945 |
| PCB 198 I.S. | 38.255 | 39.572 |

P.I.: Patrón interno

Algunas veces p,p'-DDT puede ser inestable con columnas más polares como CPSil 19. En ese caso para la determinación se debe usar la columna menos polar.

Utilizar las alturas pico de los picos en las soluciones de calibración para trazar una curva de calibración de cada uno de los compuestos meta. Comparar las alturas de los picos y los tiempos de retención de los picos en la solución de calibración con aquellos de los picos en las muestras y calcular las concentraciones de PCB y OCP en ambas columnas. De los resultados de ambas columnas, se utiliza la concentración más baja por compuesto para seguir calculando, ya que se supone que el valor más elevado es provocado por la coelución y daría lugar a una sobreestimación de la concentración.

9 AC/CC

Para el control de calidad, incluir un blanco, una muestra duplicada y un material de referencia interno en cada serie de un máximo de 12 muestras. Se recomienda encarecidamente participar en los estudios interlaboratorio (EIL) y analizar los materiales de referencia certificados (CRM por su sigla en inglés) regularmente para garantizar la calidad de los análisis.

10 REFERENCIAS

UNEP (2013): Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants. UNEP/POPS/COP.6/INF/31, 4 de febrero, accesible desde www.pops.int

11 APÉNDICE 1

Tabla4: Fraccionación de OCPen una columna de sílice desactivado al 1,5% (p/p)

| Fracción 1 (plaguicidas no polares) | Fracción 2 (pesticidas polares) |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| o,p'-DDT (ca. 50%) | cis y trans-clordano |
| HCB | Trans-nonaclor |
| Heptaclor (ca. 50%) | Oxiclordano |
| Mirex | o,p'-DDD |
| Pentaclorobenceno | p,p'-DDD |
| | o,p'-DDT (ca. 50%) |
| | p,p'-DDT |
| | o,p'-DDE |
| | p,p'-DDE |
| | Dieldrin |
| | Endrin |
| | α - y β -endosulfan |
| | α -HCH |
| | β -HCH |
| | γ -HCH |
| | α y β -heptaclorépóxido |
| | Heptaclor (ca. 50%) |
| | Endosulfan sulfato |

12 APÉNDICE 2. CROMATOGRAMAS DE LAS COLUMNAS CPSIL8 Y CPSIL19

