

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



“EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE UN MÉTODO MULTI-RESIDUOS PARA LA DETERMINACIÓN RUTINARIA DE CATORCE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS PRIORIZADOS EN AGUA POTABLE.”

Monografía presentada por:
Bra. Martha Carolina Jarquín Pascua

previo a optar al título de
Licenciada en Química

Tutores: Dr. Jorge Pitty Tercero
MSc. Lucina Bermúdez García

Managua, marzo de 2005

ÍNDICE

CONTENIDO	Pág.
Agradecimiento	i
Dedicatoria	ii
Certificación	iii
Resumen	iv
I. Introducción	1
II. Objetivos	4
2.1. General	5
2.2. Específicos	5
III. Marco Teórico	6
3.1. Validación de Métodos Analíticos	7
3.2. Tipos de Validación de Métodos Analíticos	8
3.2.1. Validación Interna (dentro del laboratorio)	8
3.2.2. Validación Externa (interlaboratorial)	9
3.3. Criterios de la Calidad de los Métodos Analíticos	9
3.4. Parámetros de la Validación de Métodos Analíticos	10
3.4.1. Exactitud (sesgo)	10
3.4.2. Precisión	11
3.4.3. Selectividad / Especificidad	11
3.4.4. Los Límites de Detección (LDD)	13
3.4.4.1. Límite de Detección Instrumental (LDI)	13
3.4.4.2. Límite de Detección del Método (LDM)	13
3.4.4.3. Límite de Cuantificación (LDC)	14
3.4.5. Linealidad e Intervalo	15
3.4.6. Sensibilidad	15
3.4.7. Recobro	16
3.5. Trazabilidad	16
3.5.1. Verificación de la Trazabilidad en las Medidas Químicas	17
3.5.2. Patrones de Referencia	18
3.5.3. Materiales de Referencia (MR)	18
3.5.3.1. El Uso de Materiales de Referencia Certificados (MRC)	19
3.5.3.2. Materiales de Referencia en el Análisis Químicos	19
3.6. Calibración de Métodos Cromatográficos Mediante Estándares	19
3.6.1. Análisis de Blanco Reactivos	20

3.6.2. Análisis por Duplicado	20
3.6.3. Cartas de Control	20
3.7. Errores Analíticos en el Análisis Químico	21
3.7.1. Sistemáticos (determinados)	23
3.7.2. Aleatorios (indeterminados)	23
3.7.3. Según su Relación con el Verdadero Valor (μ)	24
3.8. La Incertidumbre Asociada a los Resultados Analíticos	25
3.8.1. Estimación de la Incertidumbre de la Medición	26
3.8.2. Expresión de la Incertidumbre de la Medición	26
3.9. Plaguicidas Organoclorados	27
IV. Hipótesis	31
V. Materiales y Métodos	33
5.1. Tipo y Diseño de Estudio	34
5.2. Toma de la Muestra	34
5.3. Operacionalización de Variables	35
5.4. Equipos, Materiales y Reactivos	36
5.5. Síntesis del Proceso Experimental	38
5.6. Procedimiento Analítico	39
5.6.1. Limpieza y Calibración del Material Volumétrico	39
5.6.2. Preparación de Reactivos y Estándares	40
5.6.3. Determinación de Plaguicidas Organoclorados por Cromatografía de Gases	42
5.6.4. Preparación de la Curva de Calibración	43
5.6.5. Análisis de las Muestras	43
5.6.6. Cuantificación de los Plaguicidas Organoclorados	47
5.7. Determinación de los Parámetros de Validación	48
5.7.1. Exactitud	48
5.7.2. Precisión	50
5.7.3. Límite de Detección del Método (LDM)	50
5.7.4. Límite de Cuantificación del Método (LDC)	50
5.7.5. Intervalo de Trabajo y Linealidad	51
5.7.6. Sensibilidad	51
5.7.7. Selectividad	51
5.7.8. Recobro	52
5.8. Estimadores Estadístico	52
5.8.1. Media y Desviación Estándar	52
5.8.2. Pruebas de Significación	53

VI. Cálculos	55
6.1. Calibración del Material Volumétrico	56
6.2. Preparación de Estándares	58
6.3. Cálculo de la Eficiencia de la Columna y la Resolución	59
6.4. Determinación de la Concentración de los Plaguicidas Clorados	62
6.5. Límite de Detección del Método (LDM)	63
6.6. Límite de Cuantificación del Método (LDC)	63
6.7. Recobro	64
6.8. Exactitud	64
6.9. Precisión	66
VII. Resultados y Discusión	67
7.1. Calibración de Balanza	68
7.2. Calibración del Material Volumétrico	68
7.3. Preparación de la Curva de Calibración	70
7.4. Límite de Detección del Método	73
7.5. Selectividad / Especificidad	77
7.6. Precisión y Exactitud	78
VIII. Conclusiones	85
IX. Recomendaciones	87
X. Bibliografía	89
XI. Anexo	93
Anexo 11.1. Densidad Absoluta del Agua a Diferentes Temperatura	94
Anexo 11.2. Densidad del Aire en g/cm ³	95
Anexo 11.3. Valores Críticos de t-Test Student	96
Anexo 11.4. Límites de Tolerancia para el Material Volumétrico de Vidrio Clase A Establecido por ASTM	97
Anexo 11.5. Calibración de la Balanza Analítica Realizada por el Laboratorio Nacional de Metrología.	98
Anexo 11.6. Tablas de Resultados para la Calibración del Material Volumétrico Clase A	100
Anexo 11.7. Tablas de las concentraciones Promedio para la Curva de Calibración de cada análisis	107
Anexo 11.8. Tablas del Tratamiento Estadístico de la Curva de Calibración para los 14 Plaguicidas Utilizando el Método de Meier y Zünd	109
Anexo 11.9. Gráficos de la Curva de Calibración de los 14 Plaguicidas Organoclorados	131
Anexo 11.10. Preparación de los Reactivos	137
Anexo 11.11. Procedimiento de Análisis de las Muestras	138

Anexo 11.12. Tablas de las Concentraciones Obtenidas para Evaluar el Límite de Detección del Método (LDM)	140
Anexo 11.13. Gráficos de las Tarjetas de Control de los 14 Plaguicidas Organoclorados	144
Anexo 11.14. Tablas de las Concentraciones Obtenidas Utilizando el Material de Referencia Certificada (MRC) en Muestra de Agua Destilada	150
Anexo 11.15. Tablas de las Concentraciones Obtenidas Utilizando el Material de Referencia Certificado (MRC) en Muestra de Agua Potable	156
Anexo 11.16. Límite Máximos Permisibles de Plaguicidas Organoclorados en Agua Potable (Norma EPA del año de 2002)	163
Anexo 11.17. Valores Críticos de F para una Prueba de dos Colas ($p = 0,05$)	164
Anexo 11.18. Valores Certificados del Material de Referencia para Análisis de Plaguicidas Organoclorados en Agua	165
Anexo 11.19. Cromatogramas de las Muestras Certificadas	166
Anexo 11.20. Estructuras de los Compuestos Organoclorados	169
Glosario	172
Simbología	175

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Características de los errores sistemáticos y errores aleatorios.	24
Tabla N° 2. Variables operacionalizadas.	35
Tabla N° 3. Fórmula, grado y marca de los reactivos	37
Tabla N° 4. Concentraciones de los estándares en la preparación de la soluciones madres (solución patrón).	40
Tabla N° 5. Concentraciones obtenidas en la preparación de la soluciones intermedia.	41
Tabla N° 6. Concentraciones obtenidas en la preparación de la solución trabajo.	42
Tabla N° 7. Fortificación de las muestras y patrones.	44
Tabla N° 8. Comportamiento de los plaguicidas analizados en el cromatograma.	45
Tabla N° 9. Valores reportados del material de referencia certificado (MRC)	48
Tabla N° 10. Valores determinados para evaluar la exactitud del método.	49
Tabla N° 11. Resultados de calibración del material volumétrico (Clase A).	69
Tabla N° 12. Resultado de la curva de calibración para cada uno de los plaguicidas organoclorados.	72
Tabla N° 13. Resultado del límite de detección y límite de cuantificación del método de los catorce plaguicidas organoclorados.	74
Tabla N° 14. Resultados de eficiencia, selectividad y resolución de la columna cromatográfica utilizada en la separación de los plaguicidas.	77
Tabla N° 15. Resultados obtenidos en la evaluación de la exactitud y precisión del método multi-residuos en muestra de agua destilada para los 12 plaguicidas organoclorados.	79
Tabla N° 16. Resultados obtenidos en la evaluación de la exactitud y precisión del método multi-residuos en muestra de agua potable para los 12 plaguicidas organoclorados.	82

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico N° 1.	Curva de calibración del α -BHC en el intervalo de trabajo de $0,25 \mu\text{g.l}^{-1}$ a $10 \mu\text{g.l}^{-1}$.	70
Gráfico N° 2.	Curva de calibración del p'p-DDT en el intervalo de trabajo de $0,25 \mu\text{g.l}^{-1}$ a $10 \mu\text{g.l}^{-1}$.	71
Gráfico N° 3.	Comportamiento del Endrín en las 7 réplicas para el límite de detección del método (LDM).	75
Gráfico N° 4.	Comportamiento del p'p-DDD en las 7 réplicas para el límite de detección del método (LDM).	76
Figura N° 1.	Balanza analítica.	36
Figura N° 2.	Cromatógrafo de gases.	36
Figura N° 3.	Rota-evaporador.	36
Figura N° 4.	Campana de extracción.	36
Figura N° 5.	Cromatograma en la separación de los picos (señales) de concentración de $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ de los 14 plaguicidas clorados y el estándar interno.	59
Figura N° 6.	Resolución de los picos.	61
Diagrama N°1.	Esquema básico en el proceso analítico.	22
Diagrama N°2.	Procedimiento de las particiones en muestras ácidas, alcalinas y naturales.	46

Resumen

El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar el desempeño de un método multi-residuos para determinar catorce plaguicidas organoclorados priorizados en muestras de agua potable, aplicando la técnica de cromatografía de gases, la cual consiste en separar todos los componentes de una mezcla química (multicomponentes).

Utilizando la técnica de cromatografía de gases, se determinaron los siguientes compuestos: α -BHC, β -BHC, δ -BHC, Lindano, Heptacloro, Heptacloro-epóxido, α -Endosulfano, β -Endosulfano, Aldrín, Dieldrín, Endrín, p,p'-DDE, p,p'-DDD y p,p'-DDT, utilizando una columna capilar DB- 5 de 30 m de largo y 0,35 mm de diámetro interno, con un detector de captura de electrónica (ECD Ni⁶³).

Mediante el desarrollo de los cálculos estadísticos se determinaron los parámetros de eficiencia del método, tales como: exactitud, precisión, límite de detección, límite de cuantificación, recobro, selectividad y sensibilidad.

Al evaluar las condiciones del cromatógrafo de gases, se obtienen pruebas documentadas y demostrativas de que las condiciones experimentales son lo suficientemente fiables y reproducibles para producir resultados previstos dentro del intervalo o rango de concentración de trabajo definido, es decir, de 0,25 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Al aplicar el método de Meier y Zünd (2000), las señales obtenidas para cada analito o plaguicida organoclorado respondieron ser lineal a este rango de trabajo, verificándose a su vez mediante el coeficiente de determinación mayor o igual que 0,995 ($r^2 \geq 0,995$).

Para la determinación de la exactitud y precisión del método multi-residuos se utilizaron muestras naturales (agua potable), muestras sintéticas y una muestra certificada. Se elaboraron tarjetas de control, para evaluar los errores sistemáticos y errores aleatorios del método. Durante el proceso evaluación del método se llevó a cabo un análisis de validación retrospectivo basado en los estudios de rutina que realiza el laboratorio de cromatografía de gases del CIRA/UNAN. La evaluación del método dió como resultado una buena precisión mediante la repetibilidad, es decir, con porcentaje de desviación estándar relativa promedio (%RSD) ≤ 15 % y, de igual manera presentó buena exactitud al evaluar el sesgo del método y el porcentaje de error relativo (% ER) ≤ 20 %, como criterio de límite de aceptación para métodos cromatográficos en los diferentes niveles de concentración.

Para el límite de detección del método se analizaron siete réplicas de muestras de agua potable y un blanco como control interno. Se determinó la señal más pequeña, es decir, 2 veces la relación señal-ruido del detector de captura electrónica (ECD) del instrumento, esto permitió de acuerdo a la teoría ser 10 veces menor que el límite máximo permisible comparándolo con la norma EPA (2002). Un 50 % de los plaguicidas organoclorados resultaron ser 10 veces menor que los límites establecidos. El límite de cuantificación fue la menor concentración de los plaguicidas organoclorados, es decir, cuatro veces el límite de detección, lo cual fue determinado con exactitud y precisión dentro del intervalo de trabajo evaluado en muestra de agua potable.

El porcentaje de recuperación de cada plaguicida organoclorado se determinó de acuerdo al promedio de las áreas obtenidas en las 7 réplicas. Este promedio de las áreas se dividió entre el promedio de las áreas de los estándares de cada analito

(solución trabajo) multiplicado por 100. El porcentaje de recuperación de cada analito o plaguicida organoclorado presentó un rango comprendido entre 81,76 % a 104 %.

Durante la evaluación de la selectividad del método multi-residuos mediante la resolución de los picos cromatográficos, los plaguicidas clorados resultaron tener buena resolución, es decir, $R \geq 1,5$, a excepción de β -BHC que presentó un valor de $R = 1,01$ y el Dieldrín con $R = 1,20$. Sin embargo, estos valores para métodos cromatográficos se pueden considerar como aceptables.

La evaluación del método a través de los parámetros antes mencionados, es confiable, preciso y sensible. Además, resultó ser adecuado para análisis de rutina de tipo multi-residuos, para muestras de agua potable y otros tipos de agua (superficial, subterránea y de mar). El método demanda una inversión de tiempo considerable y consumo significativo de reactivos y solventes cuando se tiene que procesar un gran lote de muestras.

Para trabajos futuros se hace necesario evaluar la precisión utilizando como replicación un mínimo de 10 determinaciones por lo menos a tres niveles de concentración que cubran el rango de trabajo lineal establecido. Los ensayos deberán ser realizados en un mismo día y en días consecutivos por un período de una semana, utilizando el mismo equipo y ejecutados por diferentes analista. Lo anterior permitirá de forma muy sencilla estimar la incertidumbre asociada en la cuantificación de cada uno de los plaguicidas organoclorados evaluado con el método multi-residuos.

Agradecimiento

Me complace en dar un grato agradecimiento al Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos (CIRA/UNAN) de la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua (UNAN-Managua), por brindarme apoyo en la realización de este trabajo monográfico en el departamento de Micropoluentes, sección de Cromatografía de Gases.

Mi especial agradecimiento, al director fundador del CIRA/UNAN-Managua MSc. Salvador Montenegro Guillén, por haberme aceptado e integrado al centro y por el apoyo económico, técnico y académico del prestigioso centro que él dirige.

Mi sincero agradecimiento a la MSc. Lucina Bermúdez García y al Dr. Jorge Pitty Tercero, por sus tutorías, en la realización de este trabajo que con mucho esfuerzo se dedicaron a la concepción, revisión, sugerencias, y por la responsabilidad que me asignaron para poder llevar a cabo esta monografía.

Agradezco a la MSc. Katia Montenegro, por sus sugerencias en cuanto a la realización de los análisis; a la Lic. Gioconda Matus, al Ing. Felipe Mendoza, al MSc. Francisco Picado, el Lic. Rafael Alvarado, el Lic. Jorge Cuadra y al Lic. Víctor Vado, por las horas que dedicaron en ofrecerme asistencia técnica y al Lic. Armando López, por la oportunidad que me brindó al integrarme en la sección de Cromatografía de Gases. De igual manera agradezco al personal técnico del CIRA/UNAN-Managua que colaboró indirectamente con este trabajo.

Un especial agradecimiento a los profesores del departamento de química de la UNAN-Managua que colaboraron en mi formación profesional alcanzada.

A mis amigos que siempre me apoyaron y alentaron.

Gracias a todos.

Martha Carolina Jarquín Pascua.

Dedicatoria

Dedico este trabajo monográfico primeramente a Dios, ya que sin él nada podemos hacer. Dios es quien nos concede el privilegio de la vida y nos ofrece lo necesario para lograr nuestras metas.

Señor Jesús, gracias, por permitir estar aquí, por las pruebas que me hacen crecer como persona y como ser humano y me permitas dar lo mejor de mí, pero lo mejor de todo, me acercas más a ti.

En especial les dedico con todo mi cariño este trabajo a mis padres:

Ángela del Rosario Pascua González.

Félix Jarquín Mercado.

A mis hermanos: Danilo, Félix, Ana Rosa y Elizabeth.

Por brindar su apoyo, amor y confianza, por haber estado cerca de mi en todo momento, por todo esto, gracias.

A todas aquellas personas, que beneficia este trabajo, lo cual me produce una gran satisfacción en poder servir a quien así lo requiera.



Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua
Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de
Nicaragua (CIRA/ UNAN)



El Dr. Jorge Pitty Tercero, profesor titular Universitario e Investigador del Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua (CIRA/UNAN-Managua) y la MSc. Lucina Bermúdez García, profesora titular de Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias e Ingenierías.

CERTIFICAN:

Que la presente memoria de Monografía que tiene por título: “**Evaluación del Desempeño de un Método Multi-residuos para la Determinación Rutinaria de Catorce Plaguicidas Organoclorados Priorizados en Agua Potable**”, ha sido realizada por la Bra. Martha Carolina Jarquín Pascua, bajo nuestra dirección en el departamento de Micropoluentes, Sección de Cromatografía de Gases del CIRA/UNAN y, que todos los resultados presentados son el fruto de las experiencias realizadas por la candidata a la licenciatura.

Managua, Nicaragua, marzo de 2005

Dr. Jorge Pitty Tercero
Tutor de Tesis
Dpto. Aseguramiento y
Control de la Calidad
CIRA/ UNAN

MSc. Lucina Bermúdez García
Tutora de Tesis
Dpto. Química
UNAN-Managua

I- Introducción

En la actualidad las exigencias de la calidad de la información han conducido a que los laboratorios deben demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para su finalidad o propósito perseguido, ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que estos resultados proporcionan. La validación de los ensayos analíticos, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar a los laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables.

Validar un método analítico consiste en verificar y documentar su validez, esto es, el ensayo debe cumplir con los parámetros de desempeño, previamente establecidos por el laboratorio que garantice la confiabilidad del mismo.

Los criterios o parámetros de calidad pueden ser de tipo estadístico o bien de tipo operativo/ económico. A continuación se presenta una descripción de los criterios antes mencionados.

Tipo estadístico

- Veracidad, Trazabilidad
- Precisión
- Representatividad
- Sensibilidad
- Selectividad
- Límite de detección
- Límite de cuantificación

Tipo operativo/ económico

- Inversión
- Mantenimiento
- Rapidez
- Facilidad de uso
- Simplicidad

Según la norma ISO/IEC 17025 (2000), los laboratorios deben validar los métodos que se utilizan, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrollados por otros laboratorios. Además, también es necesario que el laboratorio realice una validación completa de los métodos. Así mismo, el laboratorio debe verificar todo el procedimiento analítico teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones y matrices de las muestras de rutina. Los criterios de calidad que deben verificarse son: la trazabilidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación de los resultados obtenidos con el método. De esta forma, se obtienen resultados trazables y comparables.

No existe un método único para validar el desempeño de los ensayos analíticos. Los parámetros a evaluar cambian de acuerdo con los requisitos legales de diferentes países y organizaciones. El presente trabajo conduce a remarcar la importancia de evaluar los métodos analíticos que se utilizan en la identificación y cuantificación de plaguicidas organoclorados en diferentes tipos de agua (específicamente en agua potable), por medio de la técnica de separación de cromatografía de gases.

Los compuestos organoclorados forman un grupo muy diverso de sustancias con características físico-químicas y estructuras muy diversas, teniendo aplicaciones tanto

en la industria como en la agricultura. Los compuestos organoclorados son compuestos persistentes en el medio ambiente y muy hidrofóbicos, lo cual está a un nivel de interés en cuanto al riesgo ambiental y salud humana, considerando sus tendencias a bioacumularse dentro de la cadena trófica.

Debido a lo anterior los laboratorios químicos ambientales están obligados a desarrollar herramientas analíticas validadas y confiables que permitan utilizarlas en la medición de los residuos de sustancias peligrosas para el ambiente y la salud humana como son los plaguicidas organoclorados.

Ante la relevancia de lo expuesto, se plantea lo siguiente:

¿Se logrará evaluar los criterios de eficiencia del método analítico, determinando catorce plaguicidas organoclorados presentes en agua potable, a través de un método multi-residuos en el laboratorio de micropoluentes, sección de cromatografía de gases del Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua de la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua (CIRA/UNAN-Managua)?.

II- Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar el desempeño del método multi-residuos para la determinación de catorce plaguicidas organoclorados en muestra de agua potable de forma tal que, el Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua (CIRA/UNAN-Managua) cuente con la información necesaria para la posible acreditación de este ensayo ante el organismo de acreditación (ONA-MIFIC) según los requerimientos descritos en la Norma Técnica Nicaragüense (NTON 04001-01) equivalente a la Norma ISO/IEC 17025.

2.2. Objetivos Específicos

1. Verificar las especificaciones volumétricas mediante la calibración del material de vidrio utilizado en el proceso de medición.
2. Determinar los criterios de eficiencia del método multi-residuos evaluando: la exactitud, precisión, límite de detección, límite de cuantificación, rango lineal o linealidad, sensibilidad, recobro y selectividad, mediante el desarrollo de cálculos estadísticos.
3. Evaluar las condiciones experimentales de medición del sistema cromatográfico utilizado en la identificación y cuantificación de los catorce (14) plaguicidas organoclorados priorizados a través de patrones y muestra certificada de concentraciones conocidas.
4. Suministrar toda la información bibliográfica y experimental obtenida durante el proceso de la evaluación del método multi-residuos al CIRA/UNAN como base objetiva para una futura acreditación del ensayo.

III- Marco Teórico

3.1. Validación de Métodos Analíticos

La validación de un método analítico es el proceso por el cual se establecen estudios experimentales, demostrando que la capacidad del método satisface los requisitos en la aplicación analítica deseada [Panizzo, 1999].

La validación del método establece que sus características (virtudes, parámetros de calidad), es adecuada para el uso que se pretende, en la cual se lleva a cabo una serie de experimentos en los que se emplean condiciones específicas del método y el mismo tipo de matriz, lo que implica la evaluación de un número de parámetros tales como: exactitud, precisión (repetibilidad y reproducibilidad), veracidad, selectividad, relación respuesta detector-concentración, sensibilidad, límites de detección y límite de cuantificación [Delgado, 1996].

Para validar un método se requieren diferentes etapas experimentales que van, desde la preparación de la muestra, hasta el análisis estadístico de los datos que nos proporcionan los experimentos del método.

Según la Norma ISO/IEC 17025 (2000), para la acreditación de los sistemas de calidad en los laboratorios y la guía para su acreditación, elaborada por el grupo de trabajo Europeo EURACHEM/WELAC (1993), la validación consiste en una serie de verificaciones necesarias para asegurar las características de eficiencia del método y demostrar que el método está científicamente regido bajo las condiciones para las cuales debe ser aplicado [Delgado, 1996].

Aseguramiento de la Calidad

El aseguramiento de la calidad son todas aquellas actividades sistemáticas y planificadas para responder adecuadamente a una confiabilidad de un producto o servicio que cumple con unos requerimientos dados de calidad, es decir, describe todas las medidas que un laboratorio usa para asegurar la calidad de sus operaciones (ISO 8402:1994) [Panizzo, 1999].

Típicamente estas deben incluir lo siguiente:

- calidad del sistema;
- educación, entrenamiento y perfil profesional;
- equipo adecuado, mantenimiento, calibración de métodos y procedimientos en química analítica ambiental;
- documentos y validación de métodos;
- confirmación y reporte de procedimientos;
- auditoría interna y revisión de procedimientos;
- requerimiento de reactivos, estándares y materiales de referencia;
- ambiente del laboratorio confortable;
- procedimiento de adiestramiento y registro;
- control de calidad;

- trazabilidad y,
- proficiencia de los análisis químicos ambientales y procedimientos confiables.

El aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayos y calibraciones, se refiere al control de calidad, tanto interno como externo. Los procedimientos de control de calidad, se demuestran a través de gráficos de control, análisis cruzados y ensayos de aptitud [Panizzo, 1999].

3.2. Tipos de Validación de Métodos Analíticos

3.2.1. Validación Interna (dentro del laboratorio)

La validación interna, consiste en realizar las diferentes etapas de la validación dentro del laboratorio, las cuales van desde la preparación de la muestra hasta el análisis de los resultados, admitiendo que la muestra sea representativa. La validación se efectúa cuando se ha desarrollado un nuevo método o cuando se requiere adaptar o modificar un método que se ha tomado de otras fuentes. Para llevar a cabo la validación es necesario que todo el instrumental y el material volumétrico a utilizar estén calibrados [Delgado, 1996].

Al validar un método el laboratorio debe asegurarse, que sea idóneo para el fin propuesto, no solamente que pueda lograr las características de ejecución establecidas en el mismo; sino que, es necesario que se cumplan con las buenas prácticas de laboratorio, los cuales establecen los procedimientos correctos que permiten tener la garantía de la calidad de los resultados que se obtengan. En la práctica de laboratorio se utilizan diferentes procedimientos de validación. Entre estos procedimientos tenemos: la validación prospectiva, retrospectiva y la adaptabilidad [Delgado, 1996].

La *validación prospectiva* se aplica cuando se elabora un método analítico, esta validación es típica de los laboratorios de investigaciones y desarrollo, la cual comprende el estudio de todos los parámetros analíticos necesarios para demostrar el buen funcionamiento del método. En este caso es necesario que el método sea probado en su globalidad utilizando los criterios de eficiencia.

La *verificación de adaptabilidad* es aplicable cuando se transfiere un método de un laboratorio donde ha sido validado a otro. El laboratorio receptor puede hacer una cantidad reducida de pruebas, es decir, que no necesita hacer el estudio completo de la validación, sino, realizar unas pocas pruebas que el laboratorio fuente ya ha efectuado durante el desarrollo del método. El laboratorio receptor deberá determinar sus propios valores de repetibilidad, verificar que sus instrumentos están calibrados y en perfecto estado, así como los reactivos a utilizar tienen el grado de pureza requerido.

La *validación retrospectiva* consiste en coleccionar los resultados durante un período de un cierto número de determinaciones y hacer un estudio de reproducibilidad en un amplio período de tiempo, es decir, se aplica a métodos no validados previamente y de los que se tienen una amplia historia de resultados. Suele efectuarse en los laboratorios de control.

El *control de calidad* considera la calidad como un conjunto de propiedades de un producto, sistema o servicio, que lo hacen adecuado para su uso, es decir, se realiza con el análisis de una o pocas muestras de composición desconocida (muestra de referencia o control) con el fin de elaborar cartas de control donde se refleje el sesgo y la reproducibilidad.

La identificación de los elementos de la calidad es de gran importancia para el establecimiento de un programa para asegurar la calidad. Estos elementos abarcan casi todas las actividades dentro del laboratorio, el énfasis que se le dé a cada uno de los elementos dependerá de las características particulares de cada laboratorio, tamaño, propósito y la calidad de las mediciones que se juzguen necesariamente. Entre los elementos más identificados se encuentran [Panizzo, 1999]:

- análisis de material de referencia / estándares de medida;
- análisis de muestras ciegas;
- uso de muestras para control de calidad y carta control;
- análisis de blancos;
- análisis de muestras adicionadas y,
- análisis por duplicados.

3.2.2. Validación Externa (interlaboratorial)

La validación externa, se lleva a cabo comparando los resultados que genera el laboratorio de reputación nacional o internacional, utilizando la misma muestra (ring-test). El número de laboratorios que deben participar en el “ring-test” debe ser al menos ocho laboratorios con la capacidad de llevar a cabo el análisis especificado en el procedimiento analítico. Los estudios interlaboratoriales se realizan con el propósito de evaluar un método analítico, definiendo los criterios de eficiencia, para el cual existen diferentes formas de organización. La más común, es aquella donde se designa un laboratorio coordinador que diseña, organiza y coordina el estudio en diferentes etapas, desde la preparación de la muestra hasta la evaluación y retroalimentación de los resultados [Delgado, 1996].

3.3. Criterios de Calidad de los Métodos Analíticos

La calidad analítica resulta de la calidad de los resultados obtenidos; depende de la calidad del proceso analítico implicado, calidad de herramientas empleadas, calidad de trabajo y organización del laboratorio. Un laboratorio analítico se considera un ente productivo al recibir materia prima (muestras, reactivos, patrones, etc.) y generar productos (informe de ensayo). El sistema de calidad aplicado a los laboratorios analíticos, consiste en el seguimiento de normas y cumplimiento de la legislación. La norma internacional de mayor difusión es la ISO/IEC 17025 (2000). Esta norma contiene los requisitos que deben de cumplir los laboratorios de ensayo y calibración para demostrar que: gestionan un sistema de calidad, son técnicamente competentes y son capaces de producir resultados técnicamente válidos [Prand, 2002].

En el proceso de evaluación de las características de un procedimiento de medidas analíticas se debe determinar si se cumplen con los requisitos siguientes [Delgado, 1996]:

- la *validación del método completo* donde se válida solamente las determinaciones, propiamente dichas (medición analítica). Se deben validar etapas preparatorias, tales como disolución y digestión de la muestra;
- la *validación en un intervalo de concentraciones* se trabaja a altas concentraciones, pero puede ser inadecuada a bajas concentraciones. La precisión del método depende de la concentración del analito en la solución muestra y,
- la *validación sobre una amplia gama de matrices* es probar el método para la determinación de un analito que puede estar presente.

Los procedimientos descritos para determinar los parámetros analíticos y sus requisitos de validación deben ser establecidos por la entidad productora.

3.4. Parámetros de la Validación de Métodos Analíticos

Validar un método de análisis supone demostrar formalmente que posee un determinado nivel de parámetros analíticos básicos (ISO 8042): exactitud, precisión, linealidad / función de respuesta, selectividad / especificidad, límite de detección, límite de cuantificación e intervalo de trabajo. Sin embargo, los parámetros difieren según el objetivo del método de ensayo a validar [Prand, 2002].

3.4.1. Exactitud (sesgo)

La exactitud de un método analítico es la proximidad entre el resultado obtenido y el valor real, la cual se debe establecer en todo el intervalo especificado para el método analítico. Puede determinarse mediante la aplicación del método analítico a una muestra de pureza conocida (como por ejemplo una sustancia de referencia) o por comparación de los resultados del método analítico propuesto con los de otro método cuya exactitud haya sido establecida. Además, la exactitud se determina mediante la aplicación del método analítico a mezclas preparadas con todos los componentes del producto a las cuales se les han agregado concentraciones conocidas del analito dentro del intervalo de trabajo del método [Validación de métodos analíticos, 2003].

La exactitud, se calcula como el porcentaje de recuperación obtenido a partir de la valoración de una cantidad agregada conocida del analito en la muestra, o como la diferencia entre la media y el valor aceptado como verdadero junto con los intervalos de confianza. Mide los errores sistemáticos o determinados, siendo inherentes dentro del mismo método, o el medio ambiente en el cual el método analítico es utilizado. Estos errores sistemáticos causan sesgo en el método. El sesgo de un método, es la aproximación más estrecha al valor del analito obtenido en el análisis en relación con el valor de referencia certificado. Este puede establecerse por el análisis de un material de referencia. Cuando no se tiene disponibilidad de un material de referencia la estimación

del sesgo puede ser obtenida por análisis químicos ambientales que involucran alícuotas con adiciones estándar [Validación de métodos analíticos, 2003].

3.4.2. Precisión

La precisión del método analítico es el grado de concordancia entre los resultados de ensayos individuales cuando el método se aplica repetidamente a varias alícuotas de una muestra homogénea. Generalmente se expresa como la desviación estándar o la desviación estándar relativa (coeficiente de variación) de una serie de mediciones. Puede ser considerada en tres niveles: repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad [Delgado, 1996].

La repetibilidad expresa la precisión bajo las mismas condiciones operativas en un intervalo de trabajo corto. La precisión intermedia expresa las variaciones interlaboratorial: diferentes días, diferentes analistas, diferentes equipos, etc. La reproducibilidad expresa la precisión entre los laboratorios (estudios colaborativos). La valoración de la precisión consiste en análisis independientes que se llevan a cabo siguiendo el procedimiento analítico completo desde la preparación de la muestra hasta el resultado final del ensayo. La precisión indica que el método no posee errores debido al manejo o preparación de muestras, es decir, describe el tamaño de los errores aleatorios [Validación de métodos analíticos, 2003].

3.4.3. Selectividad / Especificidad

La selectividad es la capacidad de un método para evaluar inequívocamente al analito en presencia de los componentes que pueden estar presentes, tales como impurezas, productos de degradación, componentes de la matriz. La falta de selectividad de un método analítico puede ser compensada por otros procedimientos analíticos. Para ensayos de identificación esta definición implica asegurar la identidad del analito, en los ensayos de pureza implica asegurar que el método permita una exacta determinación del contenido de impureza, es decir, las sustancias relacionadas y en las valoraciones, asegurar resultados que permita establecer el contenido o potencia del analito en una muestra [Validación de métodos analíticos, 2003].

En los análisis cualitativos (ensayos de identificación) debe demostrarse la capacidad de discriminar entre sustancias de estructuras estrechamente relacionadas que pudieran estar presentes. La discriminación del método puede ser confirmada mediante la obtención de resultados positivos (como por ejemplo, comparación de una sustancia de referencia), a partir de muestras que contienen el analito, junto con resultados negativos, a partir de muestras que no contienen el analito. Además, el ensayo de identificación puede aplicarse a materiales estructuralmente parecidos o estrechamente relacionados al analito, para confirmar que no se obtiene una respuesta positiva [Validación de métodos analíticos, 2003].

La evaluación de la especificidad en los ensayos de impurezas se lleva a cabo agregando cantidades apropiadas de impurezas a la sustancia de interés y se determina la precisión

y exactitud necesarias. Además, se debe demostrar que el método no se ve afectado por la presencia de impurezas. Por otro lado, sino se dispone de los productos de degradación o impurezas, la especificidad puede ser demostrada por comparación de los resultados de ensayos con muestras que contienen impurezas o productos de degradación a través de un segundo método independiente. Estas comparaciones deberían incluir muestras almacenadas bajo condiciones exigentes: luz, calor, humedad, hidrólisis ácido base y oxidación. Para métodos cromatográficos instrumentales, deben desarrollarse cromatogramas para demostrar la especificidad. Los ensayos de pureza de pico, pueden ser útiles para demostrar que el pico cromatográfico del analito no incluye a otro componente [Validación de métodos analíticos, 2003].

Una característica importante de un sistema cromatográfico es su eficiencia, expresada como una cantidad adimensional y llamada número efectivo de platos teóricos (N). Refleja el número de veces que el soluto se reparte entre las dos fases durante su paso a través de la columna. El número efectivo de platos se puede definir del cromatograma de una sola banda. El número de platos es solamente una indicación de qué tan bien ha sido empacada una columna; no puede predecir adecuadamente el rendimiento de la columna bajo todas las condiciones. Está diseñado para ser principalmente una medida de las contribuciones cinéticas al ensanchamiento de la banda. Otras contribuciones al ancho del pico, como los efectos extracolumna y factores termodinámicos (como el coqueo de los picos), pueden desempeñar un papel importante. La altura del plato es una buena forma de expresar la eficiencia de la columna en unidades de longitud, sin especificar la longitud de la columna. Desde el punto de vista teórico, la altura del plato puede relacionarse directamente a las condiciones experimentales y a los parámetros de operación [Williard, 1991].

El grado de separación o resolución de dos bandas adyacentes se define como la distancia entre los picos de las bandas (o centros) dividida entre el ancho promedio de las bandas.

Si es inadecuada, la resolución de picos adyacentes puede mejorarse ya sea aumentando la separación entre los picos o disminuyendo los anchos de los picos individuales. Esto involucra la selectividad de la columna cuando se alejan más los picos y la eficiencia cuando se intenta disminuir el ancho del pico. Mejorar la selectividad implica alterar la termodinámica del sistema cromatográfico. Mejorar la cinética del sistema aumenta la eficiencia de la separación. La resolución se expresa en función de tres factores separados: 1) un factor de la selectividad de la columna que varía con α , 2) una velocidad de migración o factor de capacidad que varía con k y, 3) el factor de eficiencia que depende del número de platos teóricos (N). Cada factor puede ser calculado directamente del cromatograma registrado y se puede ajustar en forma más o menos independiente. Los primeros dos factores son por esencia termodinámicos, mientras que el tercero está principalmente asociado a los aspectos cinéticos de la cromatografía. El factor de capacidad (k), describe el tiempo de residencia en la fase estacionaria relativa a la fase móvil. Mediante la temperatura del horno se puede cambiar el factor de capacidad y de este modo optimizar la separación de dos compuestos, así como reducir el tiempo de análisis. La selectividad (α), es la diferencia en retención de dos compuestos y es determinada por la naturaleza de la fase estacionaria y el número de platos teóricos (N),

es un indicador para la eficiencia de un sistema cromatográfico. La resolución de los picos (R), es la distancia entre los picos de las bandas (centro) dividida entre el ancho promedio de las bandas. Donde R debe ser mayor de 1,5 para todos los compuestos [Williard, 1991].

3.4.4. Los Límites de Detección (LDD)

En el procedimiento de validación es muy importante poder establecer criterios de decisión con cierto nivel de confianza en cuanto a la presencia y determinación de un analito de interés en cualquier matriz sujeta a ensayo.

Entre los diferentes límites de decisión, la literatura menciona los siguientes: el límite de detección instrumental, el límite de detección del método y el límite de cuantificación. En los siguientes acápites se describirán cada uno de los límites.

3.4.4.1. Límite de Detección Instrumental (LDI)

El límite de detección instrumental (LDI) se define como la capacidad de un instrumento para detectar si un analito está presente o no en cualquier tipo de muestra, de hecho lo que uno desea solamente es ser capaz de establecer con cierta certidumbre estadística definida de que un analito está presente en la muestra que se analiza y que su concentración es mayor que cierto límite establecido [Roussen, 2001].

3.4.4.2. Límite de Detección del Método (LDM)

El límite de detección lo define la IUPAC (1978) como la concentración que se deriva de la respuesta más pequeña (señal) que puede ser detectada con una certidumbre razonable para un procedimiento analítico.

Existen diversas maneras para la determinación del límite de detección del método, dependiendo de que el procedimiento utilizado para el análisis sea instrumental o no instrumental. Por ejemplo, el límite de detección puede basarse en una evaluación visual en la relación señal-ruido y estar basado en la desviación estándar de la señal (respuesta) y la pendiente. La evaluación visual se utiliza para métodos no instrumentales, pero también se utiliza para métodos instrumentales. El límite de detección se determina por medio del análisis de muestras con concentraciones conocidas del analito de interés y se establece el nivel mínimo al cual el analito puede ser detectado con cierto nivel de confianza. El límite de detección basado en la señal-ruido, se aplica solamente para procedimientos analíticos donde existe una línea base del ruido. La relación señal-ruido, se establece comparando las señales medidas que se originan en la muestra que contienen concentraciones bajas conocidas del analito de interés con blancos (muestras blancos) y se establece la concentración mínima en la cual el analito puede detectarse con certidumbre. Una relación señal-ruido entre 3 ó 2 generalmente es considerada aceptable para estimar el límite de detección [Roussen, 2001].

El límite de detección basado en la desviación estándar y la pendiente de la curva de calibración relaciona las respuestas en términos de la desviación estándar del blanco y la pendiente que se obtiene a través de una curva de calibración específica utilizando estándares que contienen al analito en el rango del límite de detección. Para determinar la desviación estándar del blanco se analizan un número apropiado de blancos, los cuales se constituyen en una medición de la magnitud de la señal de fondo. Además, de lo anterior una curva de calibración específica se determina utilizando estándares que contienen el analito de interés en el rango del límite de detección. La desviación estándar residual de una recta de regresión o la desviación estándar de los interceptos de rectas de regresión se pueden utilizar para obtener la desviación estándar [Roussen, 2001].

3.4.4.3. Límite de Cuantificación (LDC)

El límite de cuantificación es la menor concentración del analito que puede determinarse con precisión y exactitud en una muestra, bajo las condiciones experimentales establecidas. El límite de cuantificación se expresa en las mismas unidades de concentración empleadas para el analito de la muestra. Existen diversas maneras para la determinación del límite de cuantificación del método, dependiendo de que el procedimiento utilizado para el análisis sea instrumental o no instrumental. Por ejemplo, el límite de cuantificación puede basarse en una evaluación visual en la relación señal-ruido y estar basado en la desviación estándar de la señal (respuesta) y la pendiente. La evaluación visual se utiliza para métodos no instrumentales, pero también se utiliza para métodos instrumentales. El límite de cuantificación se determina por medio del análisis de muestras con concentraciones conocidas del analito de interés y se establece el nivel mínimo al cual el analito puede ser detectado con cierto nivel de confianza [Roussen, 2001].

El límite de cuantificación basado en la señal-ruido, se aplica solamente para procedimientos analíticos donde existe una línea base del ruido. La relación señal-ruido, se establece comparando las señales medidas que se originan en la muestra que contienen concentraciones bajas conocidas del analito de interés con blancos (muestras blancos) y se establece la concentración mínima en la cual el analito puede detectarse con certidumbre. Una relación señal-ruido entre 10:1 generalmente es considerada aceptable para estimar el límite de cuantificación. El límite de cuantificación basado en la desviación estándar y la pendiente de la curva de calibración relaciona las respuestas en términos de la desviación estándar del blanco y la pendiente que se obtiene a través de una curva de calibración específica utilizando estándares que contienen al analito en el rango del límite de cuantificación. Para determinar la desviación estándar del blanco se analizan un número apropiado de blancos, los cuales se constituyen en una medición de la magnitud de la señal de fondo. Además de lo anterior, una curva de calibración específica se determina utilizando estándares que contienen el analito de interés en el rango del límite de cuantificación. La desviación estándar residual de una recta de regresión o la desviación estándar del interceptos de rectas de regresión se pueden utilizar para obtener la desviación estándar [Roussen, 2001].

3.4.5. Linealidad e Intervalo

La linealidad de un método analítico es la capacidad de producir resultados directamente proporcionales a la concentración del analito dentro de un intervalo dado. En algunos casos puede ser necesaria la aplicación de transformaciones matemáticas para obtener una recta. La linealidad se debe establecer a lo largo del intervalo de concentración del método analítico. Se debe establecer por medio de un método estadístico apropiado. En algunos casos para obtener la proporcionalidad entre los resultados y las concentraciones, los datos deben de ser sometidos a una transformación matemática antes del análisis de regresión. Los datos obtenidos a partir de la mejor recta pueden ser útiles, para estimar matemáticamente el grado de linealidad, la cual es un prerrequisito para obtener resultados exactos. Deben informarse el coeficiente de correlación, la ordenada en el origen y la pendiente de la recta de regresión. Para establecer la linealidad se deben medir un mínimo de cinco o más concentraciones. Se recomienda considerar los siguientes intervalos: 1) para la valoración de una sustancia del 80 a 120 % de la concentración de ensayo; 2) para la determinación de una impureza de 50 a 120 % de la especificación y, 3) para la determinación de uniformidad de contenido un mínimo de 70 a 130 % de la concentración del ensayo [Validación de métodos analíticos, 2003].

El intervalo lineal o rango lineal se refiere a concentraciones del analito que pueden ser determinadas con precisión, exactitud y linealidad. Normalmente, el intervalo se expresa con las mismas unidades que los resultados de ensayo. El intervalo de concentración lineal del método es válido al comprobar que el método analítico es preciso, exacto y lineal, cuando es aplicado a muestras que contienen el analito en los extremos de los intervalos así como dentro del mismo [Validación de métodos, 2003].

3.4.6. Sensibilidad

La sensibilidad es el cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio en el estímulo. El estímulo, puede ser por ejemplo, la cantidad de mensurando presente. La sensibilidad puede depender o está en dependencia del valor del estímulo. Sin embargo, esta definición está claramente aplicada a la precisión bajo condiciones de repetibilidad; esto es bajo las condiciones donde los resultados experimentales independientes se obtienen con el mismo método; sobre objetos de prueba idénticas; en el mismo laboratorio; por el mismo analista u operador y utilizando el mismo equipo en un intervalo corto de tiempo [Validación de métodos analíticos, 2003].

La palabra “sensitivo” generalmente se usa para este propósito, dando lugar a mucha ambigüedad. La sensibilidad de una técnica se define correctamente como la pendiente de la gráfica de calibración y, establecido que la correlación es lineal, puede medirse en cualquier punto sobre ella. En cambio, el límite de detección se calcula con la ayuda de una sección de gráfica cerca del origen y utiliza ambas; la pendiente y el intercepto [Miller, 1993].

3.4.7. Recobro

El porcentaje de recuperación es el cociente entre la cantidad del analito medida y el contenido de la muestra. Se considera que la diferencia entre la recuperación real y la teórica (100%) tiene como causa la interferencia. Dicho de otro modo, la prueba de recuperación es para determinar la presencia de error sistemático ocasionado por interferencia. El término recuperación debe limitarse solamente a este uso y no a la evaluación de error sistemático en el procedimiento de calibración. Estadísticamente, la prueba de recuperación no es muy convincente. La recuperación experimental resulta de la diferencia entre dos medidas (muestra y muestra adicionada), cada una de las cuales está sujeta a error aleatorio. En el caso de que la matriz introduzca muchas variaciones, debe utilizarse en lugar de una calibración con la matriz de la muestra, el método de agregado de patrones (o de las adiciones de estándares). Este método consiste en agregar concentraciones sucesivas de analito a la muestra. Al graficar el aumento de la señal contra la cantidad adicionada se obtiene una fuente de calibración, a partir de la cual puede detectarse la cantidad de analito presente en la muestra original [O'Haver, 1976].

El recobro es aceptable cuando los valores de recuperación están en un rango de 70 a 130 % en el análisis de medición de trazas.

3.5. Trazabilidad

La trazabilidad es un requisito metrológico básico para un laboratorio. Significa comparar los resultados promedio de muestras de patrones realizados en el laboratorio con respecto a los valores de referencia suministrados, es decir, representa la secuencia de etapas utilizadas para relacionar las características de cualquier instrumento de medición con respecto al patrón primario para la magnitud considerada. La trazabilidad esta caracterizada por la cadena ininterrumpida de comparaciones, incertidumbre de medición, documentación, competencia, referencia a las unidades del SI e intervalos de calibración. La trazabilidad de los instrumentos de medición de esa magnitud se concreta en forma de una cadena de calibración cuyo objetivo es mantener la medición de esa exactitud de los instrumentos de medición en uso. Existen cuatro niveles y se mencionan a continuación [ILAC-P10, 2002].

Nivel 1: en este nivel se encuentra el patrón primario nacional así como el patrón duplicado o patrones que se destinan para el control de invariabilidad del patrón primario para sustituir ese patrón si ha perdido sus cualidades metrológicas. El patrón primario es un patrón de una magnitud dada, el cual tiene las más altas cualidades metrológicas en el campo determinado; no representa necesariamente la unidad de magnitud considerada, puede ser más fácil representar un múltiplo o submúltiplo de éstas.

Nivel 2: en este nivel se encuentran los patrones secundarios obtenidos por comparación con el patrón primario, utilizando métodos y medios variables según las magnitudes concernientes. Un patrón secundario puede ser utilizado para calibrar los patrones de orden inferior de exactitud, designándose entonces como patrón de referencia.

Nivel 3: en este nivel se encuentran los patrones de trabajo de tercer orden obtenidos por comparación con los patrones de referencia. Estos patrones pueden diferir en naturaleza o diseño de los patrones de referencia, ya sea para proporcionar facilidad en su manipulación o transporte, o para reducir los costos. Un patrón de trabajo es utilizado para verificar instrumentos de medición considerados como patrones de trabajo con un grado de exactitud menor. En el segundo caso, el patrón de trabajo es considerado como un patrón de referencia y es conservado bajo condiciones adecuadas, de forma tal que su comparación con el patrón secundario puede ser efectuada con menos frecuencia.

Nivel 4: en este nivel se encuentran los patrones de trabajo obtenidos por comparaciones con patrones de trabajo de tercer orden considerados como patrones de referencia. La exactitud de los patrones de nivel 4 frecuentemente es suficiente para diversos campos de aplicación; sin embargo, para aplicaciones que requieren de trabajo de tercer orden.

3.5.1. Verificación de la Trazabilidad en las Medidas Químicas

La trazabilidad de los resultados analíticos se verifica utilizando valores de referencia. En este proceso debe probarse que los resultados obtenidos al analizar la muestra de referencia son comparables a su valor de referencia asignado. En realidad, siempre habrá una diferencia entre ambos valores debido a errores aleatorios y también a un posible error sistemático. Para comprobar si esta diferencia es únicamente debida a errores aleatorios y que, por tanto, los resultados obtenidos con el procedimiento analítico son trazables, es necesario aplicar pruebas estadísticas. Sin embargo, la aplicación de estas pruebas lleva consigo el riesgo de cometer dos tipos de errores. Los errores se nombran a continuación: 1) concluir que los resultados no son trazables cuando en realidad sí lo son. El error cometido se conoce como error de primera especie o error α . Al llevar a cabo los tests estadísticos, se escoge la probabilidad α de cometer error y, 2) concluir que los resultados son trazables cuando en realidad no lo son, por otro lado el error cometido se conoce como error de segunda especie o error β . Además, la probabilidad de cometer error depende de varios factores [Maroto, 2002]:

- la probabilidad α escogida: cuanto menor sea α mayor es la probabilidad de cometer un error β . Normalmente, el valor de α escogido es 0,05. Este valor significa que hay un 5 % de probabilidad, es decir, que el procedimiento analítico no es trazable cuando en realidad sí lo es. Esta probabilidad de equivocarse es debida a errores aleatorios.
- el error sistemático, λ , que se quiere detectar en el test estadístico: cuanto menor sea éste, mayor es la probabilidad de cometer un error β .
- la precisión del procedimiento analítico y la incertidumbre del valor de referencia: cuanto peor sea la precisión del procedimiento y mayor sea la incertidumbre del valor de referencia, mayor es la probabilidad de cometer un error β .
- el número de veces que se ha analizado la muestra de referencia con el procedimiento: la probabilidad de cometer un error β disminuye a medida que aumenta el número de análisis.

La trazabilidad se puede verificar de diversas maneras dependiendo de: 1) que se verifiquen en un intervalo reducido o en un intervalo amplio de concentraciones; 2) del tipo de muestra de referencia utilizada. Una vez que se haya verificado la trazabilidad, el laboratorio podrá trasladar dicha trazabilidad a los resultados que se obtenga sobre muestras futuras. Para ello, deberá de cumplirse que las muestras analizadas con el procedimiento sean similares a la muestra utilizada como referencia y que el laboratorio actúe bajo condiciones de aseguramiento de la validación [Maroto, 2002].

3.5.2. Patrones de Referencia

Al seleccionar y usar un patrón de referencia se deben tomar en consideración los aspectos metrológicos, técnicos y económicos pertinentes. Los aspectos metrológicos se refieren a la características metrológicas fundamentales y otras del patrón (nivel metrológico y tipo de patrón), los métodos utilizados para comparar el instrumento de medición a calibrar o verificar con el patrón, así como los métodos para la calibración o la verificación del patrón del mismo y la evaluación de los resultados de las mediciones efectuadas con el patrón. Los aspectos técnicos se refieren a la facilidad de empleo del patrón, su simplicidad y su confiabilidad, la facilidad de transporte, desmontaje y reensamblaje, instalación, conexión y colocación en un dispositivo de calibración o verificación, los medios para la protección contra el deterioro, contaminación, interferencias, etc. Los aspectos económicos se refieren a precio del patrón y sus accesorios, el costo de su utilización, mantenimiento y conservación, posibilidades de reparación y la vida útil, su máximo aprovechamiento, lugar necesario para la utilización, número y la calificación del personal necesario [ILAC-P10, 2002].

3.5.3. Materiales de Referencia (MR)

Los materiales de referencia proporcionan la trazabilidad esencial en las mediciones y pueden ser utilizados para demostrar la exactitud de los resultados, calibrar equipos, controlar la calidad del laboratorio, validar métodos y permitir la comparación de métodos. Siempre que sea posible, los materiales de referencia deben de utilizarse con matrices apropiadas. Los criterios para la selección y el uso de los materiales de referencia son los siguientes: el tipo de método de ensayo (cualitativo, semicuantitativo y cuantitativo con sus variantes) y las especificaciones de la exactitud y precisión del método, en función de los requerimientos del interesado en el análisis o calibración; la similitud entre el material de referencia y la muestra a analizar, en cuanto a la concentración del analito (químico o biológico) o el nivel del parámetro a determinar (físico o físico químico) y la naturaleza de la matriz; el sistema de trabajo con el cual trabaja el fabricante y el proveedor; el grado de seguridad, estabilidad y el nivel de accesibilidad en cuanto a su disponibilidad y costo [ILAC G9, 1996].

3.5.3.1. El Uso de Materiales de Referencia Certificados (MRC)

Un material de referencia certificado es un material o sustancia que tiene certificadas una o varias de sus propiedades por procedimientos técnicamente válidos llevados a cabo por un organismo competente de manera que permite su uso para calibrar un aparato o instrumento, validar un método analítico o asignar valores a un material o sistema. Un material de referencia debe de cumplir una serie de requisitos para poder considerarse como tal: debe garantizar la trazabilidad del valor de la concentración o el valor del parámetro que se quiera determinar, debe ser homogéneo y debe ser estable durante un tiempo razonable. Además, debería ser lo más parecido posible a las muestras reales que se analizarán con el método analítico y debe conocerse la incertidumbre asociada al valor de referencia [ILAC G9, 1996].

Los materiales de referencia certificados deberán ser utilizados de acuerdo a las buenas prácticas de los diferentes métodos analíticos empleados. Con excepción de los analizadores, no se pretende que los materiales de referencia certificados sustituyan la calibración de instrumentos como las balanzas, pipetas o termómetros, los cuales deben ser calibrados directamente. Las condiciones bajo las cuales se emplea el material de referencia certificado deben garantizar el cumplimiento de los criterios de selección a lo largo de todo su uso; en lo que se refiere a la exactitud del valor certificado, es importante asegurar que los MRC no se deterioren por el envejecimiento, oxidación, biodegradación, sedimentación, o uso (contaminación, evaporación, dilución, etc.) [ILAC G9, 1996].

3.5.3.2. Materiales de Referencia en el Análisis Químico

En los análisis químicos cuantitativos, se debe de considerar los siguientes lineamientos: demostrar la calidad de un material de un análisis químico, frecuentemente es necesario demostrar la calidad del material de referencia utilizado para la calibración. Es importante la acreditación de los productores de materiales de referencia certificados. Los criterios de selección del material de referencia certificado a utilizar son: la incertidumbre del valor certificado; la incertidumbre en la similitud existente entre la matriz del material de referencia y, la matriz de la muestra analizar (incertidumbre de la adecuación) [ILAC G9:1996].

3.6. Calibración de Métodos Cromatográficos Mediante Estándares

La calibración del proceso analítico total puede ser realizada por comparación de las medias de una muestra con las medias de un material de referencia que haya sido tratado de la misma manera que la muestra y llevada a través de todo el procedimiento como si fuera la muestra. El material de referencia puede ser una muestra sintética preparada por el mismo laboratorio a partir de un material de pureza conocida (preferentemente certificado) o también puede ser una matriz certificada como material de referencia. Los instrumentos cromatográficos requieren de calibración como parte normal de su operación, se calibran por medio del uso de materiales de referencia de composición conocida (sustancia química pura). Tales calibraciones deben tomar en cuenta factores como: pérdidas, contaminación durante el proceso de preparación de la muestra y las sucesivas

etapas de extracción. Durante esta etapa el proceso de validación del método debe explorar los potenciales problemas de contaminación y las pérdidas ocurridas con las matrices de materiales de referencia o las adiciones estándar (soluciones spike), y diseñar día a día el procedimiento de calibración, el control y chequeo de la calidad analítica [Cortés, 1999].

3.6.1. Análisis de Blanco Reactivos

Los blancos se usan como medio para establecer que parte de una medición no se debe a las características que están siendo medidas, es decir, indica generalmente el grado de contaminación ya sea de los reactivos, los materiales y el ambiente. Idealmente, el blanco debe ser lo más cercano posible en composición a las muestras pero no en el analito presente. También, se utilizan como un medio para verificar el trabajo realizado, y si el método está trabajando correctamente, lo cual consiste, en el uso de estándares químicos que van a ser medidos como parte de las muestras (como estándares internos) para verificar que los resultados son consistentes [Cortés, 1999].

3.6.2. Análisis por Duplicado

Cuando la mayoría de las muestras tengan niveles mensurables del componente a ser determinado, el análisis de duplicado resulta eficaz para evaluar la precisión. Por lo menos el 5% o más de las muestras por duplicados deben de analizarse. La precisión de un método analítico se determina por medio del análisis de muestras por duplicados y adiciones de concentraciones conocidas de material de referencia certificado. El análisis de cada muestra o de estándar en particular se efectúa con el procedimiento completo de 10 o más veces. Si la variación en duplicado excede el intervalo de confianza del 95 %, debe repetirse el análisis [Cortés, 1999].

3.6.3. Cartas de Control.

Un procedimiento común para el control de calidad analítica es analizar estándares de verificación, duplicados y muestras analizadas [EPA-600/4-79-019]. A medida que se acumulan datos posteriores, estos análisis deberán utilizarse para elaborar gráficos de control que definan la exactitud y precisión. Para las pruebas de la interferencia es preferible denominar a los gráficos de control de la exactitud como cuadros de control del error sistemático.

En algunos laboratorios se ha asignado una primera prioridad a los gráficos de control de precisión basado en análisis de soluciones estándares (estas soluciones estándares se preparan independientemente de los estándares de calibración a fin de proporcionar una evaluación verdaderamente independiente, incluyendo la exactitud y la estabilidad de la solución patrón estándar para la calibración). La siguiente prioridad es para la elaboración de cuadros de control de precisión basada en el análisis duplicado de muestras reales. Los gráficos de control de los errores sistemáticos basados en la recuperación de muestras adicionadas son de tercera prioridad. Los gráficos de control que se basan en testigos pueden graficarse para detectar cambios en la calidad de los reactivos, etc. El uso

de esta lista de prioridades difiere enormemente de la práctica común que consiste en otorgar igual importancia al análisis de estándares, muestras de duplicados y muestras adicionales. Sin embargo, el orden de prioridad para el control de los cuadros depende en alguna forma del parámetro que se mida [Kirchmer, en línea].

Se han recomendado varios tipos de gráficos de control de calidad incluyendo cuadros de sumatorias acumulativas (SumAcu) y los cuadros de Shewhart [EPA-600/4-79-019]. El énfasis radica en la exactitud de cada resultado analítico, entonces es suficiente la representación gráfica de valores medidos en un cuadro representándose de la siguiente manera:

- $\bar{x} \pm 2SD$ define los “límites de advertencia” y,
- $\bar{x} \pm 3SD$ define el “límite de acción”, donde \bar{x} es la media aritmética y **SD** es la desviación estándar.

Los límites de prevención y acción, en este caso, están graficados simétricamente alrededor de la concentración media esperada. Esto se debe a que se conoce la concentración real de la solución. Cualquier tendencia que indique que la medida estadística es más alta o más baja que la media esperada, significaría que el error sistemático de calibración probablemente afecta las medidas [Kirchmer, en línea].

3.7. Errores Analíticos en el Análisis Químico

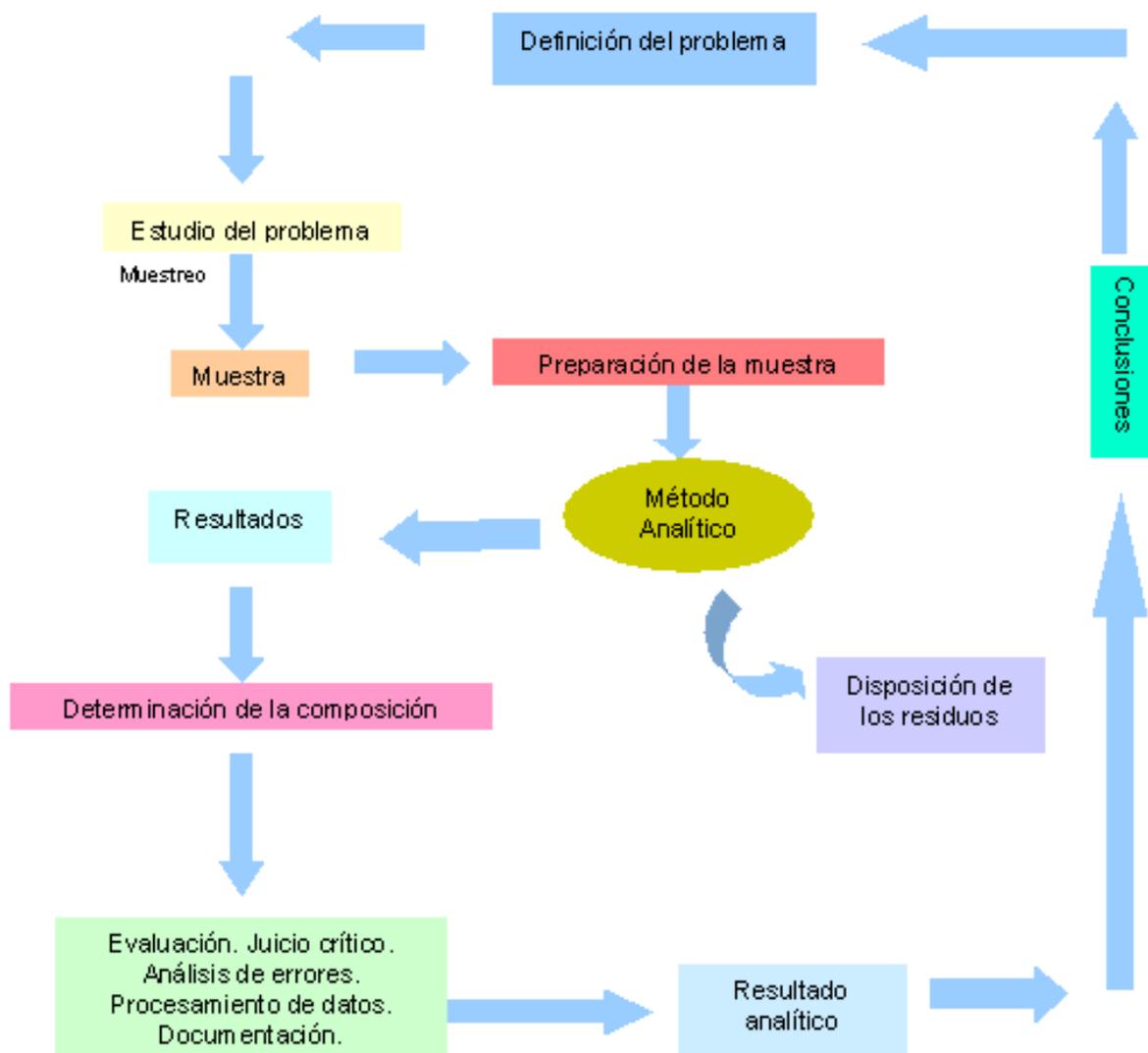
La calidad de los resultados del análisis químico dependerá de la exactitud y reproducibilidad en el proceso de medición. Los diferentes tipos de errores son las causas de la inexactitud en las mediciones analíticas [Delgado, 1996].

Cuanto mayor sea el número de observaciones y menos difieran entre sí, más se acercarán los resultados a la verdad. Llenamos ésta última condición mediante la elección adecuada de los métodos de observación, la precisión de los instrumentos y el cuidado que tenemos de observar atentamente. Luego determinamos por medio de la teoría de probabilidades los resultados promedio más ventajosos o aquellos que den el menor error. Es necesario estimar además la probabilidad de que los errores de estos resultados estén dentro de los límites dados, sin esto tendremos solamente un conocimiento imperfecto del grado de exactitud obtenido. Los métodos no apropiados de recolección y conservación de las especificaciones para muestras analíticas, pueden introducir errores en los resultados analíticos. Para controlar estos errores, el laboratorio debe establecer un sistema de calidad sobre la base de las buenas prácticas de laboratorio y los procedimientos de control interno, lo cual debe reforzarse con un control externo que se manifiesta en la participación en estudios inter-laboratorios, donde se puede evaluar la competencia técnica de cada laboratorio [Badías, 2001].

Los procesos analíticos utilizados para resolver un problema determinado cuentan con una serie de etapas, las cuales van desde la definición del problema pasando por el muestreo hasta el resultado analítico, que permiten dar respuesta al problema planteado. Dichas etapas se deben de seguir con las siguientes rigurosidades necesarias si se quiere

obtener respuestas correctas a dichos problemas. El diagrama N° 1 describe el proceso completo.

Diagrama N°1: Esquema básico del proceso analítico



Tomado de "Evaluación de los datos analíticos", curso 2004, [En línea]

Sobre las etapas del proceso actúan un conjunto de variables que afectan al resultado analítico en cuanto a su precisión y exactitud, generando incertidumbre sobre éste. Dicha incertidumbre debe necesariamente ser evaluada si se pretende sacar conclusiones verdaderas a partir del resultado analítico y es la etapa del procesamiento de los datos lo que permite realizar dicha evaluación [Evaluación de los datos analíticos, 2004]. Los diferentes tipos de errores se tratarán en los siguientes apartados.

3.7.1. Sistemáticos (determinados)

Los errores sistemáticos no deben ser incluidos en la incertidumbre de la medición, pero deben ser corregidos. Existen muchas formas de estimar el error sistemático. La presencia de errores sistemáticos puede ser investigada mediante el análisis de una muestra auténtica, en paralelo, por el método bajo estudio y otro método bien definido establecido como referencia, esta aproximación es especialmente útil en el caso de parámetros “no definidos [Jensen, 1997].

Los errores sistemáticos tienen causas concretas, se pueden asignar al hecho de una variable determinada, tienen valor definido, afectan al resultado con magnitud y signo constante y pueden eliminarse. Por lo tanto, estos errores afectan la exactitud del procedimiento analítico. Los errores sistemáticos constantes, son el tipo de errores que tienen siempre la misma dirección y magnitud, aún cuando cambia la concentración de la variable analítica. Los errores sistemáticos proporcionales; se hallan siempre en la misma dirección y sus magnitudes es un porcentaje de la concentración de la variable analítica que se mide [Muralli, 1982].

3.7.2. Aleatorios (indeterminados)

Los errores aleatorios no tienen causas concretas, no se puede asignar su presencia a una variable determinada, no tienen valor definido, la presencia de éstos generan resultados no constantes y que fluctúan al azar alrededor de un valor medio, no pueden eliminarse y siempre están presentes. De acuerdo a esto, la presencia de los mismos afecta la precisión del procedimiento analítico [Muralli, 1982].

En la tabla N° 1, se presentan las características de los errores sistemáticos y los errores aleatorios.

Tabla N° 1: Características de los errores sistemáticos y errores aleatorios.

Errores Sistemáticos (Determinados)	Errores Aleatorios (Indeterminados)
<p>Ejemplo:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fricción entre partes del instrumento. - Condiciones ambientales (humedad, temperatura). - Humanos: paralaje, lectura errónea de una escala, reflejos lentos. - Instrumentales: Falta de calibración; cambio de línea base; escape de gas en línea de vacío, no nivelar las balanzas. 	<p>Ejemplos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cambio de voltaje, humedad, presión atmosférica, temperatura. - Humanos: se puede leer una escala un poco más arriba o debajo de lo verdadero sin que incluya paralaje, menisco, reflejos. - Instrumentales: límite de confiabilidad del instrumento (no hay instrumento perfecto).
<p>Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Se debe a desperfecto del instrumento o la técnica. - Se puede eliminar usando correcciones. - No aparece como fluctuaciones en la medida. - Se pueden identificar al cambiar la técnica experimental. 	<p>Características:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Se pueden identificar en fluctuaciones al azar en las medidas experimentales sucesivas, afectan reproducibilidad. - Se pueden reducir y obedecen a la función de distribución de probabilidad de Gauss. - Se usan métodos estadísticos e interpretación probabilística.

3.7.3. Según su Relación con el Valor Verdadero (μ)

De manera que los errores pueden así mismo expresarse de distintos modos [Badías, 2001]:

- error absoluto (E): es el valor de la diferencia entre lo observado (x_i) y el valor verdadero (μ). Tiene las mismas dimensiones que la magnitud medida y es conveniente expresarlo con las mismas unidades de ésta a través de la siguiente ecuación:

$$E = \bar{x} - \mu \quad (1)$$

- error relativo (ER): es el cociente entre el error absoluto y el mejor valor de la magnitud, éste nos da la importancia del error utilizando la siguiente ecuación:

$$ER = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \quad (2)$$

- error relativo porcentual (%ER): es la incertidumbre relativa multiplicada por 100 y se determina por la siguiente ecuación:

$$\%ER = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100 \quad (3)$$

El %ER es un índice inverso de la exactitud de un análisis. En la práctica, el valor accesible es la media aritmética de una serie de medidas, y se pueden expresar los errores de la siguiente manera: $\bar{x} \pm s$.

3.8. La Incertidumbre Asociada a los Resultados Analíticos

La guía ISO 3534-1, define la incertidumbre como “una estimación que va unida a la medida con unas características de intervalos de valores, dentro de los cuales se encuentra el “valor verdadero”. Esta definición tiene poca aplicación práctica ya que el “valor verdadero” no puede conocerse. El concepto de incertidumbre refleja, pues, duda acerca de la exactitud del resultado obtenido una vez que se han evaluado todas las posibles fuentes de error y que se han aplicado las correcciones oportunas. La incertidumbre proporciona una idea de la calidad del resultado ya que indica cuánto puede alejarse un resultado del valor considerado verdadero. Por tanto, los resultados siempre deben ir acompañados de su incertidumbre para que se puedan tomar decisiones basadas en dichos resultados [Maroto, 2002].

Es importante comprender la diferencia entre error de la medición e incertidumbre de la medición. El error es la diferencia entre lo medido y el “valor verdadero”. La incertidumbre es la variación que resulta de la medición de la concentración del analito en el material de ensayo (muestra). El error es una diferencia mientras que la incertidumbre es un intervalo. Para cuantificar el error de la medición debe conocerse el valor verdadero o el valor asignado, mientras la estimación de la incertidumbre de la medición no requiere que sea conocido el valor verdadero. La medición y su incertidumbre se estiman siempre independientemente; por ejemplo, del método, la matriz y la concentración del analito. Es importante establecer además, como se hicieron los estimados. Debe establecerse los materiales que fueron estudiados (cuando se estima la incertidumbre). La utilización de soluciones sintéticas puede resultar en bajos estimados, no reales, comparados con aquellos que pueden ser esperados cuando se realizan muestras de ensayo auténticas. Sin embargo, las soluciones sintéticas pueden ser muy útiles en el control de la calidad de los instrumentos [Jensen, 1997].

Al seleccionar los materiales que van a ser utilizados para la estimación de la incertidumbre de la medición, es importante prestar atención a la matriz y al analito en el nivel apropiado para el trabajo de rutina. La utilización de materiales de referencia certificados puede resultar en estimados bajos, pues estos materiales, a menudo, son más fáciles de manipular (ellos necesitan menos homogenización y no contienen sustancias que interfieren, como sucede en la muestra real).

3.8.1. Estimación de la Incertidumbre de la Medición

Para hacer posible la estimación de la incertidumbre de la medición, debe identificarse un parámetro que describa el intervalo de la incertidumbre. En este caso el parámetro recomendado es la “desviación estándar de la reproducibilidad interna”. Esta puede ser calculada a partir de los datos analíticos recopilados a partir del material analizado, bajo condiciones de reproducibilidad interna. Para que el estimado de la incertidumbre tenga valor, esto debe ser estimado y expresado de manera normalizada [Jensen, 1997].

3.8.2. Expresión de la Incertidumbre de la Medición

La incertidumbre de la medición puede ser expresada ya sea como una incertidumbre estándar de la medición, definida como “incertidumbre de la medición del resultado considerada como una desviación estándar” o como una incertidumbre expandida, definida como “una cantidad que define el intervalo sobre el resultado, que influye una amplia porción de la variación en la que es probable que se encuentre el analito presente en la muestra, y la cual es obtenida multiplicando la incertidumbre estándar de la medición por el factor de cobertura”. Usualmente este factor de cobertura es igual a 2 correspondiente a un nivel de confianza de 95%, en algunos casos puede ser 3 correspondiente a un nivel de confianza de 99 % [Pitty, 2003]:

La incertidumbre de la medición expandida U está dada por:

$$U = k \times RSD \times c \quad \text{o} \quad U = k \times RSD_r \times c \quad (4)$$

donde:

k = factor de cobertura.

RSD_r = desviación estándar relativa a partir de la repetibilidad.

c = concentración del analito.

La estrategia para el cálculo de la incertidumbre propuesta por la ISO (BIPM 1993) se aplicó inicialmente a las medidas físicas y, posteriormente, Eurochem (1995) la adaptó a las medidas químicas [Jensen, 1997].

Esta aproximación se basa en identificar, cuantificar y combinar todas las fuentes de incertidumbres del procedimiento analítico. Existen cuatro etapas diferenciadas propuestas por la ISO para calcular la incertidumbre [Pitty, 2003]:

- Especificación: en esta etapa debe mostrarse el proceso de medida, es decir, se establece cuál es la relación que hay entre el resultado analítico y los parámetros de los que depende.
- Identificación: una vez mostrado el proceso de medida, deben identificarse todas las fuentes de incertidumbre. Sin pretender ser exhaustivos, algunas de las fuentes de incertidumbre están asociadas a la heterogeneidad de la muestra, a la calibración de

los instrumentos, a la pureza de los reactivos, a las condiciones ambientales y a los errores aleatorios cometidos por el analista.

- **Cuantificación:** en esta etapa deben de cuantificarse todas las fuentes de incertidumbre identificadas en la etapa anterior. Hay dos formas de identificar las fuentes de incertidumbres: experimental, es decir, haciendo replicados en el laboratorio; usando información disponible (certificados de calibración, tolerancias del material volumétrico, manuales de instrumentos, etc) y, utilizando información obtenida en trabajos experimentales previos. Es importante señalar que todas las fuentes de incertidumbre deben expresarse como incertidumbre estándar. En el caso de que la incertidumbre se determine experimentalmente, la incertidumbre estándar se obtiene calculando la desviación estándar de los replicados. Si se utiliza la información previa, la incertidumbre estándar se suele obtener dividiendo por $\sqrt{3}$ el intervalo proporcionado por el fabricante (con el que se asume que el intervalo de confianza sigue una distribución rectangular).
- **Combinación:** una vez que se han calculado todas las fuentes de incertidumbre, éstas deben combinarse siguiendo la ley de propagación de errores. De esta forma, se obtiene una incertidumbre estándar combinada, u_c . El último paso, consiste en calcular la incertidumbre expandida, U_{exp} . Para ello, debe multiplicarse la incertidumbre estándar por un factor de cobertura (k) ($U_{exp} = k \cdot u_c$). Normalmente, k es igual a 2. De esta forma, se obtiene un intervalo donde existe aproximadamente un 95 % de probabilidad de que se encuentre el valor verdadero.

Estas aproximaciones están basadas en calcular la incertidumbre globalmente utilizando la información generada en los ejercicios interlaboratorios de tipo colaborativo. En estos ejercicios los laboratorios participantes deben analizar una muestra siguiendo, tan fielmente como sea posible, el método analítico propuesto por el responsable. La incertidumbre de los resultados obtenidos con el método analítico se obtiene a partir de la desviación estándar de los resultados obtenidos por los laboratorios participantes [Jensen, 1997].

3.9. Plaguicidas Organoclorados

Los plaguicidas organoclorados son todos aquellos compuestos que se utilizan para luchar contra plagas, tanto vegetales como animales, en la agricultura y para la protección de la salud pública. Los plaguicidas pueden clasificarse en: 1) según su uso: agrícola, ganadero y domosanitario y; 2) según sus objetivos: insecticidas, herbicidas, funguicidas y otros.

El uso de plaguicidas se masificó a partir de la segunda guerra mundial y está estrechamente vinculado con los cambios introducidos en los modelos de producción y cultivo que duplicaron la productividad de la agricultura respecto al resto de la economía. El primer plaguicida utilizado en los años cuarenta, el DDT, fue presentado al mundo como la solución para todas las plagas sin efectos negativos para el ser humano, e hizo a su descubridor merecedor del premio nobel (Müller, 1939). Su facilidad de obtención y aplicación, la rapidez de sus resultados y su costo reducido extendieron rápidamente su

uso indiscriminado, sin sospechar los efectos negativos sobre los seres vivos y el ambiente, efectos que aún hoy, después de haber pasado muchos años de su prohibición, aún persisten. Muy cercanos químicamente al DDT, aparecieron otros compuestos orgánicos sintéticos con cloro en su fórmula, los organoclorados. Aunque resulta innegable que los plaguicidas han beneficiado la producción agrícola y el combate de enfermedades humanas y animales, como la malaria, fiebre amarilla, el dengue y numerosas parasitosis externas e internas, el uso continuo y desaprensivo de agrotóxicos y la ausencia de normas efectivas de prevención determinaron la aparición de problemas que inciden sobre la salud humana y la supervivencia de numerosas especies. Simultáneamente con el aumento del uso de plaguicidas, crecieron muy significativamente los accidentes y enfermedades asociadas. Según datos de la OMS, anualmente se intoxican dos millones de personas por exposición directa o indirecta a plaguicidas. De ese total, las $\frac{3}{4}$ partes de afectados pertenecen a los países subdesarrollados, donde únicamente se utiliza el 25 % de la producción mundial de plaguicidas [Rampoldi, 1999].

El contacto con plaguicidas y su entrada al organismo a través de la piel, la respiración y por ingestión se produce principalmente por exposición laboral y en el hogar debido a usos y aplicaciones incorrectos, falta de medidas preventivas, protección, almacenamiento inadecuado, reutilización de envases (comedores de animales, almacenamiento y traslado de agua) y fumigaciones aéreas. Los efectos indeseados producidos dependen del plaguicida (DL50), la dosis, la vía y el tiempo de exposición.

- vías de ingreso: oral, dérmica e inhalatoria.
- Exposición puede ser:
 - a) aguda se refiere a la aplicación o contacto con una dosis única de una sustancia química o por un tiempo corto y cuyos efectos se manifiesta con vómitos, diarrea, aborto, cefalea, somnolencia, convulsiones, coma y muerte.
 - b) crónica se considera cuando sólo aparecen síntomas tóxicos luego de repetidas exposiciones, normalmente en pequeñas cantidades, se manifiesta el cáncer, leucemia, necrosis de hígado, malformaciones congénitas, neuropatías periféricas, a veces solo malestar general, cefaleas persistentes, dolores vagos.

En el ambiente su uso general provoca innumerables efectos indeseados como la generación de organismos resistentes, la persistencia de residuos tóxicos y la contaminación de recursos hídricos así como la degradación de la flora y la fauna. Los plaguicidas organoclorados son un ejemplo de persistencia ambiental pues permanecen en los suelos sin degradación significativa hasta 30 años después de ser aplicados. Esa permanencia favorece la incorporación a las cadenas tróficas, la acumulación de los tejidos grasos humanos y animales y la biomagnificación.

Entre los plaguicidas estudiados en la evaluación del método encontramos aquellos organoclorados de interés industrial como el hexaclorobenceno (HCB) y aquellos que se utilizan como plaguicidas y pueden clasificarse en tres grupos según su estructura química: compuestos derivados de la cloración del etano, como el p,p'-DDT; los

ciclodienos como el aldrín, dieldrín y los hexaclorociclohexanos como el lindano [Repett, 1995].

El hexaclorociclohexano (HCB) es un subproducto en procesos industriales de fabricación y combustión de plaguicidas clorados, aunque también ha sido utilizado como fungicida en el tratamiento de semillas y preservante de maderas. A pesar de su elevada producción en la década de los sesenta, actualmente, la UN/ECE recomienda la eliminación de su producción en un futuro próximo (UN/ECE, 1999). Al igual que los compuestos anteriormente comentados su importancia radica en sus efectos tóxicos y su elevada persistencia y distribución en el medio ambiente.

El p,p'-DDT es un potente insecticida que fue muy empleado a comienzo de los 80. La mezcla comercial de p,p'-DDT contiene aproximadamente un 70 % de p,p'-DDT, un 20 % de o,p'-DDT y un 10 % de otros compuestos. Por hidrocloración se metaboliza a p,p'-DDE. Esta reacción tiene principalmente en los seres vivos catalizada por la enzima deshidroclorinasa. No obstante, también puede degradarse en sedimentos para dar p,p'-DDD (en condiciones anaeróbicas) y/o p,p'-DDE.

Hexaclorociclohexanos (8 isómeros del 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano) es un producto ampliamente utilizado como insecticida. Sus isómeros se encuentran en diferentes proporciones en los productos comerciales: lindano y las mezclas técnicas como el BHC, el más empleado y donde encontramos los isómeros alfa (α), beta (β) y delta (δ) en proporciones de 55 – 70 %, 7 – 14 %, 3 – 4 % respectivamente. De estos isómeros el alfa tiene una presión de vapor y una solubilidad en agua relativamente altas, lo que hace que se desplacen hacia el aire o el agua. Por lo contrario, el isómero beta, al tener todos los cloros en posición ecuatorial, es muy inerte y estable y con una tenencia a acumularse en los tejidos biológicos.

Endosulfanos insecticida y acaricida muy utilizado en todo el mundo en gran variedad de cultivos (frutas, verduras, patatas, cereales, algodón, entre otros). Se comercializa como una mezcla de los dos isómeros que lo componen con un porcentaje de 64 – 67 % del alfa-endosulfan y un 29 – 32 % del beta-endosulfan. Sin embargo, muchas veces al estudiar muestras ambientales lo que se encuentra es el principal producto de degradación del endosulfan: el endosulfan sulfato. A diferencia de los plaguicidas anteriores, es uno de los pocos insecticidas clorados que no tiene prohibido su uso a pesar de demostrarse su elevada toxicidad en organismos acuáticos.

Aldrín es un plaguicida utilizado en la lucha contra los insectos del suelo, como los termites, el gusano de la raíz del maíz, las doradillas, el gorgojo acuático del arroz y los saltamontes. Se ha utilizado con profusión para proteger los cultivos como el maíz y la papa, y ha sido eficaz para proteger las estructuras de madera y los termites. El aldrin se metaboliza fácilmente a dieldrin tanto en las plantas como en los animales. En consecuencia, raramente se encuentran residuos de aldrin en los alimentos y los animales, y sólo en pequeñas cantidades. Se une fuertemente a las partículas del suelo y es muy resistente a la lixiviación hacia el agua freática. La volatilización es un mecanismo importante de eliminación del suelo. Debido a su carácter persistente y a su hidrofobia, se sabe que el aldrin se bioconcentra, fundamentalmente como sus productos de conversión.

El dieldrín se ha utilizado en la agricultura en la lucha contra los insectos del suelo y contra varios insectos vectores de enfermedades, pero este último uso se ha prohibido en diversos países debido a problemas ecológicos y de salud humana. En la actualidad las aplicaciones principales se limitan a la lucha contra los termites y los barrenillos de la madera así como las plagas de los tejidos (OMS, 1989). El dieldrín se une firmemente a las partículas del suelo y, por consiguiente, es muy resistente a la lixiviación hacia el agua freática. La volatilización es un mecanismo importante de eliminación del suelo y, todavía cuenta con su carácter persistente y su hidrofobia, se sabe que se bioconcentra.

El endrin es un insecticida foliar utilizado fundamentalmente en cultivos extensivos como el algodón y el maíz. Se ha usado asimismo como rodenticida y contra ratones. Los animales lo metabolizan con rapidez y no lo acumulan en la grasa en la misma medida que otros compuestos de estructura semejante. Se puede incorporar a la atmósfera por volatilización y contaminar las aguas superficiales por la escorrentía del suelo.

Propiedades Físico-químicas Generales

A pesar de sus variadas estructuras moleculares los plaguicidas organoclorados, presentan en común las siguientes características [Repett, 1995]:

- Son hidrocarburos cíclicos de origen sintético.
- Muy estables en los diferentes ecosistemas, por su escasa biodegradabilidad, debida a que el átomo de cloro sustituyente en la molécula es relativamente poco reactivo, aunque acaban siendo metabolizados a productos menos halogenados e hidroxilados.
- Tienen altos coeficientes de partición y por lo tanto baja solubilidad en el agua.
- Por lo mismo, debido a que el enlace C-Cl no es polar, son muy liposoluble y por lo tanto tienden a acumularse en ambiente hidrofóbicos, tales como materia orgánica de suelo o depósitos grasos de plantas, hombres y animales. Además, sufren un proceso de biomagnificación o concentración a través de las cadenas tróficas, por lo cual a lo largo de las mismas, se aumenta la toxicidad de los alimentos.
- Son neurotóxicos para el hombre y demás vertebrados.

Estos plaguicidas organoclorados (p,p'-DDT, Aldrín, Endrín, Lindano, etc.) son tóxicos. Persisten en el ambiente sin ser destruidos por muchos años y se bioacumulan, de manera que van aumentando su concentración al ir ascendiendo en la cadena trófica [Rampoldi, 1999]. Por lo que la bioacumulación estará en dependencia de la persistencia y la liposubilidad.

IV- Hipótesis

El método multi-residuos para determinar catorce plaguicidas organoclorados en muestras de agua potable, es posible evaluarlo determinando los parámetros de eficiencia de un método de análisis químico, por medio de la técnica de cromatografía de gases, cumpliendo con la norma ISO/ IEC 17025 (2000), para que el “Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua” (CIRA/ UNAN-Managua) logre la acreditación ante la Oficina Nacional de Acreditación (ONA) del Ministerio de Fomento, Industria y Comercio (MIFIC).

V- Materiales y Métodos

5.1. Tipo y Diseño de Estudio

En este trabajo investigativo, se evaluaron los criterios que definen la eficiencia de un método analítico multi-residuos para determinar catorce plaguicidas organoclorados en agua potable utilizando diferentes indicadores, fuentes y forma de obtención de datos. Se desarrollaron etapas experimentales y de análisis de datos estadísticos, obtenidos en un período de tiempo prolongado de doce meses. Este tiempo fue necesario para la evaluación del método analítico, lo cual se realizó por medio de procedimientos descriptivos e interpretativos, demostrando que el método se adaptó a las condiciones de trabajo que presenta el laboratorio del departamento de micropoluentes, sección de cromatografía de gases del CIRA/UNAN.

Comúnmente el mayor control se establece en la validez del método analítico, cuidando las etapas previas, es decir, la muestra y el muestreo. En este caso la muestra, es el protagonista del proceso de ensayo debido al hecho de tener que cumplir con las características representativas de la población de la que proviene. De manera que está constituida por muestras de agua potable, muestras certificadas y muestras sintéticas elaboradas en el laboratorio.

5.2. Toma de la Muestra

Las muestras de agua fue toma del grifo de laboratorio de cromatografía de gases proveniente de las tuberías que abastece a los demás laboratorios. Para evaluar el método multi-residuos primeramente se llenó un bidón que contuvo aproximadamente 100 l de agua potable para luego homogenizarla, seguidamente se llenaron las botellas de 5 l con agua del grifo, hasta la marca establecida (cuello de la botella), con el cuidado de que la muestra no hiciera contacto con las manos ni con cualquier otro objeto. Después de haberlas tomado seguidamente se preservó la muestra agregándole 50 ml de hexano grado plaguicida.

5.3. Operacionalización de Variables

Existen diferentes formas de definir una variable, la cual expresa las características, propiedades o atributos de objeto y fenómeno que se estudian y que éstas varían de un sujeto u objeto a otro o varían con el mismo sujeto u objeto.

Una variable representa un concepto muy general y abstracto. Los indicadores representan algo muy específico y concreto. Como puede observarse en la tabla N° 2, las variables se miden a través de los indicadores. La definición que se hace en términos de variables empíricas de las variables teóricas contenidas en una hipótesis, constituye las sub-dimensiones de las variables y están compuestas de ítems que son las medidas del indicador de la realidad que se quiere conocer.

Tabla N° 2: Variables operacionalizadas.

Variab	Sub-variables	Indicadores	Valores
Dependiente			
Método Multi-Residuos	Eficiencia del método	Plaguicidas Organoclorados	Según los valores máximos permisibles (EPA-2002)
Plaguicidas presente en el agua potable	Concentraciones de dichos contaminantes	α -BHC β -BHC δ -BHC Lindano Heptacloro Heptacloro-epóxido α -Endosulfano β -Endosulfano Aldrín Dieldrín Endrín p,p'-DDE p,p'-DDD p,p'-DDT	2,6 [ng.l ⁻¹] 9,1 [ng.l ⁻¹] 19,0 [ng.l ⁻¹] 19,0 [ng.l ⁻¹] 0,079 [ng.l ⁻¹] 0,039 [ng.l ⁻¹] 62,000 [ng.l ⁻¹] 62,000 [ng.l ⁻¹] 0,049 [ng.l ⁻¹] 0,052 [ng.l ⁻¹] 760,0 [ng.l ⁻¹] 0,22 [ng.l ⁻¹] 0,31 [ng.l ⁻¹] 0,22 [ng.l ⁻¹]
Independiente			
Criterios que definen la eficiencia de un método analítico	Condiciones instrumentales y analíticas	Exactitud Precisión LDM LDC Recobro Linealidad y rango Sensibilidad	Media de los resultados Desviación estándar. Concentración más pequeña del analito (2 a 3 veces el ruido de la línea base). LDC = 4 x LDM 70 % - 130 % Intervalo entre los niveles más bajo y alto del analito (0,25 – 10,0) μ g.l ⁻¹ La pendiente de una línea de calibración.

5.4. Equipos, Materiales y Reactivos

▪ Equipos

Los equipos que se utilizaron durante el procedimiento analítico, consistieron en aparatos eléctricos (digitales o de agujas) y no eléctricos que facilitaron o aceleran las etapas requeridas para que se efectuaran las reacciones y medición de diferentes propiedades físicas-químicas evaluadas.

En las figuras 1-4 se muestran parte de los equipos que se utilizaron en la fase experimental. Así tenemos por ejemplo la balanza analítica (Mettler AE 160, PE 1600), baño de agua (Gallenkamp), campana de extracción, agitadores (Heidolph, Reax 2000), cromatógrafo de gases (Varian 3400), centrífuga con porta embudo de diferentes tamaños (Maratón 6k), bombas de vacío (Gast), rotaevaporador (Büche 461 water bath).



Fig. 1. Balanza analítica

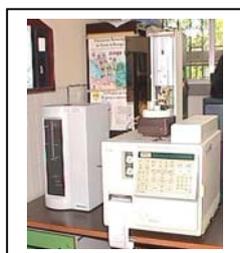


Fig. 2. Cromatógrafo de gases



Fig. 3. Rotavaporador

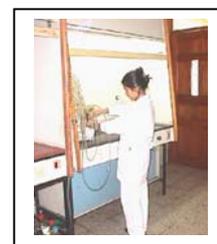


Fig. 4. Campana de extracción

▪ Materiales

Los materiales volumétricos de vidrio que se utilizaron fueron clase A. Durante el proceso analítico se utilizaron materiales volumétricos que fueron calibrados a la temperatura de trabajo del laboratorio, a la cual se prepararon las soluciones acuosas y estándares. Se utilizaron probetas, pipetas volumétricas, matraces volumétricos y micropipetas. Cada uno de estos materiales volumétricos presentan diferentes tolerancias de fabricación (ver en anexo 11.4).

También se utilizaron materiales que facilitaron las operaciones, es decir, el procedimiento analítico. Entre estos materiales encontramos: los agitadores magnéticos 7x7, las pipetas pasteur, las espátulas, entre otros.

▪ Reactivos

En la tabla N° 3, se presenta el grado y marca de cada uno de los reactivos y estándares que se utilizaron durante todo el proceso analítico.

Tabla N° 3: Fórmula, grado y marca de los reactivos

Reactivos	Fórmula	Grado	Marca
Hexano	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4$	Plaguicida	Fisher ChemAlert
Metil t-butil-éter	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_3$	Plaguicida	Fisher ChemAlert
Sulfito de sodio	Na_2SO_3	Reactivo	Merck
2-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	Reactivo	Merck
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Reactivo	Fisher ChemAlert
Alcohol etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Reactivo	Merck
Cloruro de sodio	NaCl	Reactivo	Merck
Ácido o-fosfórico	H_3PO_4	Reactivo	Merck
Hidróxido de potasio	KOH	Reactivo	Merck
t-butil amonio hidrógeno sulfato	$\text{N}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4 \text{HSO}_4^-$	Reactivo	Merck
Sulfato hidratado de aluminio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Reactivo	Merck
α -BHC	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	Plaguicida	Chem Service
β -BHC	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	Plaguicida	Chem Service
δ -BHC	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	Plaguicida	Chem Service
Lindano	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	Plaguicida	Chem Service
Heptacloro	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_7$	Plaguicida	Chem Service
Heptacloro-epóx	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_7\text{O}$	Plaguicida	Chem Service
α -Endosulfano	$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$	Plaguicida	Chem Service
β -Endosulfano	$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$	Plaguicida	Chem Service
Aldrín	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6$	Plaguicida	Chem Service
Dieldrín	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}$	Plaguicida	Chem Service
Endrín	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}$	Plaguicida	Chem Service
p,p'- DDE	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4$	Plaguicida	Chem Service
p,p'-DDD	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$	Plaguicida	Chem Service
p,p'-DDT	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$	Plaguicida	Chem Service

5.5. Síntesis del Proceso Experimental

Para la realización de este trabajo se hizo uso de una balanza analítica electrónica modelo AE 160 mettler, la cual fue calibrada por el Laboratorio Nacional de Metrología Legal (LANAMET-MIFIC). Estas calibraciones fueron respaldadas por equipos y patrones de referencia que utilizó el laboratorio de calibración.

En la evaluación del método multi-residuos para determinar plaguicidas organoclorados en agua potable, se utilizaron materiales volumétricos clase A. Las pipetas volumétricas, probetas y matraces volumétricos, fueron calibrados con agua destilada, con excepción de las pipetas de constricción (micropipetas). Éstas se calibraron con solvente hexano grado plaguicida (ver en anexo 11.6). El proceso de calibración del material volumétrico consistió en medir la masa del volumen de agua o de hexano, a partir de la densidad de la misma a temperatura de medición, para después calcular el volumen real, esto permitió conocer la tolerancia y así asegurar el volumen que estos materiales contenían (los cálculos se verifican con la ecuación N° 12 en el inciso 6.1).

Haciendo uso de la balanza analítica y de los materiales volumétricos ya calibrados, se procedió a preparar cada uno de los estándares, así como las soluciones acuosas. Para llevar a efecto la preparación de cada uno de los estándares se utilizó hexano grado plaguicida (marca Fisher Chemalert), por lo que este solvente presentó un alto grado de especificidad del detector de captura de electrones.

Cada uno de los estándares o patrones en estado sólido fueron pesados en una balanza analítica. Luego transferidos a través de un embudo de vidrio a matraces volumétricos de 100 ml. Estos estándares presentaron diferentes solubilidades y, de igual manera se realizaron diferentes pesadas (ver tabla N° 4 en el inciso 5.6.2).

Después de haber preparado los estándares o patrones, se procedió a preparar las soluciones intermedias. Para realizar los cálculos se utilizó la ecuación N° 15 que se encuentra descrita en la sección 6.2. De cada uno de los estándares, se tomaron diferentes alícuotas (ver tabla N° 5 en el inciso 5.6.2), luego se agregaron a balones volumétricos de 100 ml y se aforaron con solvente hexano grado plaguicida.

La preparación de la solución de trabajo fue una mezcla de todos los plaguicidas clorados de interés, los cuales se combinaron para ser identificados. Cada mezcla estándar de trabajo se preparó con diferentes niveles de concentración (ver tabla N° 6 en el inciso 5.6.2), lo cual dependió de las variaciones de concentración en la muestra de rutina y, estuvo en dependencia de la habilidad del método analítico para obtener resultados fiables.

Para preparar la solución de trabajo, la ecuación que se utilizó fue la N° 15 descrita en el inciso 6.2. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla N° 6, con lo cual se obtiene una concentración final de $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ y, los compuestos que se encuentran presentes en la solución de trabajo se nombran a continuación: α -BHC, β -BHC, δ -BHC, Lindano, Heptacloro, Heptacloro-epóxido, α -Endosulfano, β -Endosulfano, Aldrín, Dieldrín, Endrín, p,p'-DDE, p,p'-DDD y p,p'-DDT.

Luego de haber preparado la solución de trabajo, se procedió a preparar el estándar interno, es decir, el hexaclorobenceno (HCB). Este se preparó individualmente

obteniéndose una concentración final de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ a partir de la solución intermedia de concentración de 10mg.l^{-1} ($10\,000 \mu\text{g.l}^{-1}$). Para realizar este cálculo se utilizó la ecuación N° 15 descrita en el inciso 6.2. El estándar interno se utilizó en muestras y agregados, para controlar el proceso analítico, o sea, el porcentaje de recuperación de cada una de las muestras.

En los apartados siguientes se describe detalladamente el proceso analítico del método, es decir, las etapas de preparación en cuanto a la determinación de la curva de calibración, análisis y cuantificación de los plaguicidas organoclorados en muestras de agua potable y, la determinación de los parámetros de la evaluación del método analítico.

5.6. Procedimiento Analítico

5.6.1. Limpieza y Calibración del Material Volumétrico

Los problemas que ocasiona el material de vidrio mal lavado pueden ser graves, lo cual puede dar lugar a interferencias en el análisis, haciendo aparecer en el cromatograma picos extraños que, en algunos casos, pueden traslaparse completamente, o bien, enmascarar el pico de interés. Por eso, es importante efectuar una limpieza adecuada del material de vidrio y mantener las mejores condiciones de conservación y almacenamiento del mismo, hasta su uso.

Para evitar lo anterior fue necesario realizar el siguiente procedimiento de limpieza del material de vidrio:

- se lavó la cristalería con agua de grifo, luego se preparó una solución de extran: agua en una proporción 1:25;
- seguidamente se depositó la cristalería y la solución (extran:agua) ya preparada en un recipiente, luego se dejó hervir aproximadamente una hora;
- después se lavó cuatro veces con agua destilada, luego se depositó en un recipiente que contenía una solución preparada de ácido clorhídrico:agua destilada en una porción de 1:4 y se dejó durante 24 horas y,
- después se enjuago cuatro veces con agua destilada, posteriormente se secó en el horno durante cinco horas a una temperatura de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ y finalmente se enfría a temperatura ambiente, enjuagándola con hexano grado plaguicida.

Luego de la limpieza del material volumétrico, se procedió a la calibración del material volumétrico. Este procedimiento tuvo como objetivo establecer la respuesta al proceso de medición, para lo cual fue necesario corregir la masa medida por el empuje del aire (principio de Arquímedes) obteniendo la masa al vacío. Una vez que se calculó los volúmenes contenidos en el material, se determinó el valor promedio y la desviación estándar del grupo. Seguidamente se realizaron cálculos de los límites de confianza al 95 % y se comparó con la tolerancia que el fabricante dió para ese material [CIRA/UNAN, 1999] (ver anexo 11.6 y cálculos en el inciso 6.1).

5.6.2. Preparación de Reactivos y Estándares

La especificidad del Detector de Captura Electrónica (ECD), para la cromatografía de gas requirió que los reactivos y los solventes estuvieran libres de ciertas clases de impurezas; así como de materiales electronegativos, lo cual podría interferir en la determinación de los plaguicidas de interés específicos con la muestra (el procedimiento de la preparación de los reactivos se describe en el anexo 11.10).

Los estándares (como solución madre), se prepararon a concentraciones conocidas de un plaguicida específico. Cada estándar presentó diferente solubilidad, pureza y concentración.

En la tabla N° 4, se presenta la concentración final de los estándares (solución patrón), los cuales se prepararon individualmente y, los cálculos se demuestran utilizando la ecuación N° 15 descrita en la sección 6.2.

Tabla N° 4: Concentraciones de los estándares en la preparación de la solución madre (solución patrón).

Estándares	Pureza (%)	Tolerancia % (\pm)	Masa a utilizar (g)	Solvente	Volumen de aforo (ml)	Conc final (mg.l^{-1})
α -BHC	98,7	1,3	0,02	Bencina de petróleo / Hex.	100	200
HCB	99,0	1,0	0,1	Bencina de petróleo / Hex.	100	1000
β -BHC	99,2	0,8	0,02	Tolueno / Hexano	100	200
Lindano	99,5	0,5	0,1	Bencina de petróleo / Hex.	100	1000
δ -BHC	99,2	0,8	0,02	Bencina de petróleo / Hex.	100	200
Heptacloro	99,5	0,5	0,02	Bencina de petróleo / Hex.	100	200
Aldrín	98,5	1,5	0,02	Bencina de petróleo / Hex.	100	200
Heptacl-epóx	99,5	0,5	0,01	Bencina de petróleo / Hex.	100	100
Dieldrín	98,9	1,1	0,02	Hexano	100	200
α -Endosulfano	99,5	0,5	0,02	Hexano	100	200
β -Endosulfano	99,3	0,7	0,02	Hexano	100	200
Endrín	99,0	1,0	0,1	Hexano	100	1000
p,p'-DDE	99,4	0,6	0,02	Bencina de petróleo / Hex.	100	200
p,p'-DDD	99,5	0,5	0,1	Bencina de petróleo / Hex.	100	1000
p,p'-DDT	98,8	1,2	0,1	Hexano	100	1000

mg.l⁻¹: concentración
ml: volumen
g: masa
 \pm : tolerancia

La preparación de estándares de concentración intermedia se efectuó por medio de la dilución de la solución madre. Cada solución madre alcanzó la temperatura ambiente para luego preparar la solución intermedia.

Para las diluciones de las soluciones intermedias se utilizó la ecuación N° 15 descrita en la sección 6.2. Cada solución intermedia se preparó individualmente.

En la tabla N° 5, se presentan los resultados obtenidos de la concentración final de cada una de las soluciones intermedias.

Tabla N° 5: Concentraciones obtenidas en la preparación de las soluciones intermedias.

Estándares	Volumen a tomar (Sol. Madre) ml	Solvente	Volumen de aforo (ml)	Conc. final (mg.l ⁻¹)
α-BHC	5	Hexano	100	10
HCB	1	Hexano	100	10
β-BHC	5	Hexano	100	10
Lindano	1	Hexano	100	10
δ-BHC	5	Hexano	100	10
Heptacloro	5	Hexano	100	10
Aldrín	5	Hexano	100	10
Heptacloro-epóx	10	Hexano	100	10
Dieldrín	5	Hexano	100	10
α-Endosulfano	5	Hexano	100	10
β-Endosulfano	5	Hexano	100	10
Endrín	1	Hexano	100	10
p,p'-DDE	5	Hexano	100	10
p,p'-DDD	1	Hexano	100	10
p,p'-DDT	1	Hexano	100	10

ml: volumen a tomar de la solución madre
mg.l⁻¹: concentración

Una vez que se seleccionó, preparó y verificó convenientemente los estándares de las soluciones intermedias y de trabajo, se almacenaron adecuadamente en un refrigerador. Esto se realizó para prevenirlos de la contaminación y deterioro hasta su uso.

En la tabla N° 6, se presenta el volumen tomado de cada una de la solución intermedia para preparar la solución de trabajo. Luego de haber tomado ciertos volúmenes de la soluciones antes mencionadas, seguidamente se vertieron a un balón de 100 ml y se aforó con solvente hexano grado plaguicida, de forma tal que se pudieron obtener concentraciones de 50 µg.l⁻¹, 75 µg.l⁻¹, 100 µg.l⁻¹. Como podemos observar la solución de trabajo fue una mezcla de todos los plaguicidas organoclorados de interés, para evaluar el método multi-residuos.

Tabla N° 6: Concentraciones obtenidas en la preparación de la solución de trabajo.

Estándares	Volumen a tomar (Sol. Intermedia) ml	Solvente	Volumen de aforo (ml)	Conc. final ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
α -BHC	0,5	Hexano	100	50
β -BHC	0,75	Hexano	100	75
Lindano	0,5	Hexano	100	50
δ -BHC	0,75	Hexano	100	75
Heptacloro	0,5	Hexano	100	50
Aldrín	0,5	Hexano	100	50
Heptacloro-epóx	0,5	Hexano	100	50
Dieldrín	0,5	Hexano	100	50
α -Endosulfano	0,5	Hexano	100	50
β -Endosulfano	0,5	Hexano	100	50
Endrín	0,75	Hexano	100	75
p,p'-DDE	0,5	Hexano	100	50
p,p'-DDD	1,0	Hexano	100	100
p,p'-DDT	1,0	Hexano	100	100

ml: Volumen a tomar de la solución madre
 $\mu\text{g.l}^{-1}$: Concentración

A partir de la ecuación N° 15 descrita en el inciso 6.2, se realizaron los cálculos para obtener las concentraciones de soluciones patrones, las soluciones intermedia y la solución trabajo.

5.6.3. Determinación de Plaguicidas Organoclorados por Cromatografía de Gases.

Para la determinación de los plaguicidas organoclorados se hizo uso de la técnica de cromatografía de gases. Las características del cromatógrafo de gases se describen a continuación: la marca es varian 3400, equipado con columna capilar DB-5 de 30 m de largo y 0,35 mm de diámetro interno, con un detector de captura electrónica (ECD Ni⁶³), la cual se utilizó para separar y cuantificar los compuestos de interés, realizando curvas de calibración y, determinando la exactitud, la precisión, el límite de detección, el límite de cuantificación, la linealidad y el recobro del método.

Las muestras fueron inyectadas en el modo "splitless", utilizando hidrógeno como gas portador con velocidad lineal de 55 cm.s^{-1} y nitrógeno como gas de limpieza. Los parámetros de operación del cromatógrafo de gases fueron los siguientes: temperatura del inyector 250 °C, temperatura del detector 350 °C, volumen de inyección de 1 μl , válvula del splitless 0,75 segundos y, el programa de temperatura de la columna utilizada fue: una temperatura inicial 80 °C, 4 °C/min hasta 200 °C sin tiempo de retención, 3 °C/min hasta 230 °C sin tiempo de retención, 15 °C/min hasta 250 °C con tiempo de retención 5 min.

5.6.4. Preparación de la Curva de Calibración

Después de haber puesto en marcha el instrumento (cromatógrafo de gases), es decir, seleccionado los parámetros definidos por el método instrumental de trabajo y, optimizado el mismo y sin variar las condiciones previas, se procedió a determinar las funciones de respuesta del instrumento para cada plaguicida clorado. La curva de calibración que se realizó fue preparada de la solución de trabajo de alta concentración ($50 \mu\text{g.l}^{-1}$), de la cual se realizaron distintas mediciones por dilución directa y no en serie, ya que éste último método produce la propagación de errores entre diluciones, aumentando la dispersión de los puntos de la curva.

Las concentraciones de los estándares de plaguicida clorado que se prepararon fueron las siguientes: $0,25 \mu\text{g.l}^{-1}$, $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$, $0,75 \mu\text{g.l}^{-1}$, $1,0 \mu\text{g.l}^{-1}$, $1,5 \mu\text{g.l}^{-1}$, $2,0 \mu\text{g.l}^{-1}$, $2,5 \mu\text{g.l}^{-1}$, $5,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ y $10,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ (ver anexo 11.7), de manera que a este rango o nivel de concentración para la curva de trabajo fue posible evaluar la señal analítica (repuesta del detector ECD del cromatógrafo de gas) como una función de la concentración de los analitos o sea calibrar la linealidad. De esta forma se analizó el primer juego de estándares (patrones) obteniendo las señales que se registran a estos niveles de concentraciones. Todas las mediciones se realizaron por triplicado (ver gráficos en anexo 11.9).

El método que se utilizó para realizar la curva de calibración para cada uno de los plaguicidas organoclorados fue el método de Meier y Zünd, (2 000), lo cual consistió en obtener resultados claros, sencillos y concisos. El tratamiento estadístico que se utilizó se describe en anexo 11.8.

5.6.5. Análisis de las Muestras

Después de haber determinado el límite de detección instrumental (LDI), es decir, realizado la curva de calibración, se procedió a determinar el límite de detección del método (LDM), de acuerdo al intervalo de trabajo que corresponde de $0,25 \mu\text{g.l}^{-1}$ a $10,0 \mu\text{g.l}^{-1}$, lo cual se describió anteriormente.

Para determinar el límite de detección del método (LDM), se analizaron siete réplicas (7). Se utilizaron botellas con cinco litros de agua potable, las cuales fueron fortificadas con 1 ml de la solución de trabajo.

La solución de trabajo contenía los plaguicidas organoclorados a diferentes concentraciones de: $2,5 \mu\text{g.l}^{-1}$, $3,75 \mu\text{g.l}^{-1}$ y $7,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ para obtener al final del proceso analítico, es decir, después de la destrucción de azufre, ácida y alcalina concentraciones de $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$, $0,75 \mu\text{g.l}^{-1}$ y $1,5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Los plaguicidas organoclorados que formaron parte de la solución de trabajo fueron: α -BHC, δ -BHC, Lindano, Heptacloro, Heptacloro-epóxido, α -Endosulfano, β -Endosulfano, Aldrín, Dieldrín, Endrín, p,p'-DDE (a una concentración de $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$); p,p'-DDD, p,p'-DDT (en una concentración de $0,75 \mu\text{g.l}^{-1}$) y β -BHC (a una concentración de $1,5 \mu\text{g.l}^{-1}$). Los diferentes niveles de concentración se deben a que no todos los compuestos tienen concentraciones específicas para ser identificados en el cromatograma.

Para realizar el procedimiento completo fue necesario realizar el proceso de contaminación de las muestras, lo cual consistió en dos fases muy fundamentales: la

primera, es la calidad de trabajo que se realizó y la segunda es la calidad de los resultados que se obtuvieron al final del procedimiento analítico; de modo que, al contaminar las muestras, la cantidad de reactivos, estándar interno y solución trabajo que se le agregaron a las muestras se indica en la tabla N° 7.

Tabla: N° 7: Fortificación de las muestras y patrones

Matriz	5 l de agua	50 ml de hexano	120 ml de MTB:HEX	1 ml de HCB 50 µg.l ⁻¹	1 ml de Solución trabajo 50 µg.l ⁻¹
Blanco	✓	✓	✓	✓	
Muestra +Agregado OCl	✓	✓	✓	✓	✓
Muestra	✓	✓	✓	✓	

MTB:HEX: Mezcla 1:1 (Metil terbutil éter: hexano).

HCB: Hexaclorociclobenceno.

✓ Cantidad de reactivos agregado en la muestras.

Después de haber realizado la fortificación de las muestras se procedió a realizar lo siguiente:

- se agitaron las muestras durante un tiempo de tres (3) horas ;
- posteriormente se le agregaron agua destilada para que se observara mejor la separación de las fases acuosa y orgánica (agua-solvente) ;
- se extrajo la parte orgánica en un balón de 250 ml con un embudo de vidrio y fibra de vidrio con sulfato de sodio;
- luego se le agregaron 20 ml de hexano a la muestra en porciones de 10 ml y traspasaron al mismo balón de 250 ml;
- se reconcentró la muestra por rota-evaporador hasta aproximadamente 1 ml;
- luego se pasó la parte orgánica a un tubo de ensayo y se lavó dos veces el balón con hexano y,
- se reconcentró la fase orgánica y los enjuagados en tubos de vidrio de 10 ml bajo flujo de nitrógeno gaseoso hasta aproximadamente 2 ml.

Luego de haber reconcentrado las muestras a un volumen de 2 ml, se realizó el procedimiento de la **destrucción de azufre**. Este proceso se aplicó para eliminar las interferencias que se encuentren en la muestras, al no eliminarlo el azufre podría causar: aumento en la línea base, introduciendo señal-ruídos de picos extraños donde no se podrían determinar los plaguicidas de interés u obstruir la columna del cromatógrafo de gases, por lo que es necesario aplicarlo de la siguiente manera:

- a los 2 ml del extracto de las muestras se le agregaron los siguientes reactivos: 1 ml de 2-propanol, 1 ml de TBA-sulfito de sodio, dos espátulas que contenían una cantidad determinada de sulfito de sodio (0,01 mg);
- se mantuvieron en agitación durante 1 min;
- se le agregaron 5 ml de agua extractada;
- ➔ seguidamente se agitó durante 1 min;
- se procedió a centrifugar por 5 min a 3 000 rpm;
- posteriormente se extrajo la parte orgánica hacia los tubos de ensayos previamente preparados; se lavó dos veces;
- se repitió nuevamente el proceso de agitación;

- se reconcentraron las muestras bajo flujo de nitrógeno hasta aproximadamente 0,5 ml;
- se aforaron con 1 ml de hexano grado plaguicida y,
- luego se pasaron a un vial previamente rotulado.

Por último se realizó el proceso de las particiones ácidas y alcalinas. Éste consistió en extraer compuestos orgánicos polares que no se pudieron extraer con agua, es decir, fue un procedimiento experimental para determinar el proceso de recuperación de los analitos.

Cuando se realizó este proceso en particiones ácidas y alcalinas los plaguicidas organoclorados presentes en los extractos se identificaron en dos grupos separados, un cromatograma para cada grupo, producto de la destrucciones ácidas y alcalinas realizadas en las muestras.

En la tabla N° 8, se presenta el comportamiento de cada plaguicida organoclorado. Entre los plaguicidas que permanecieron o se identificaron en el cromatograma después de haberse inyectado los extractos de las muestras producto de las destrucciones ácidas se encontraron: el HCB, α -BHC, β -BHC δ -BHC, Lindano, Heptacloro, Heptacloro-epóxido, α -Endosulfano, β -Endosulfano, Aldrín, p,p'-DDE, p,p'-DDD y, p,p'-DDT. Los plaguicidas que permanecieron en los extractos de las destrucciones alcalinas fueron: el HCB, Heptacloro, Heptacloro-epóxido, Aldrín, Endrín, Dieldrín y el p,p'-DDE que, es el único que aumenta tanto el área como la concentración, producto de la destrucción alcalina.

Tabla: N°8: Comportamiento de los plaguicidas analizados en el cromatograma.

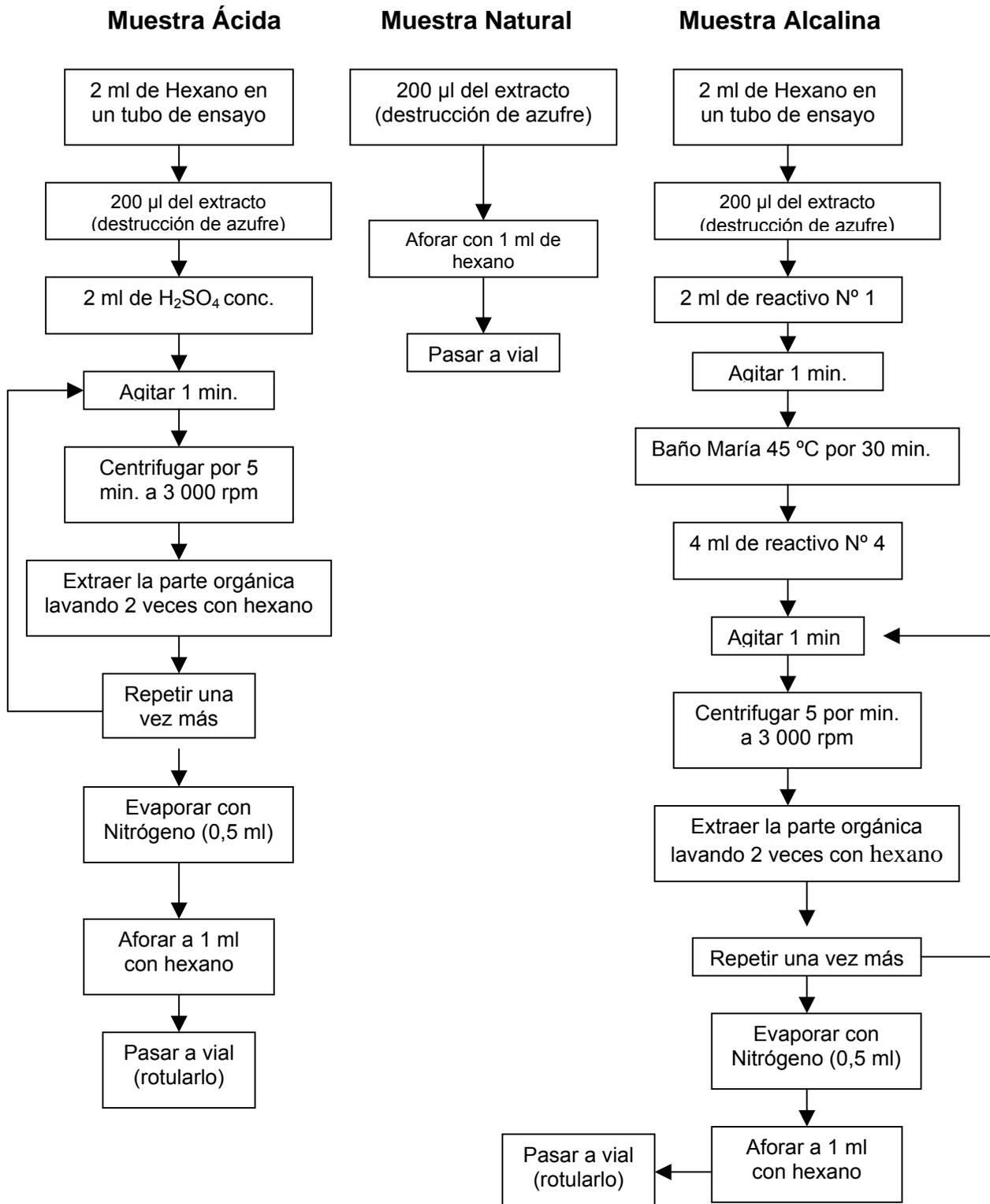
Plaguicidas	Destrucción ácida	Destrucción alcalina
HCB	+	+
α -BHC	+	-
β -BHC	+	-
δ -BHC	+	-
Lindano	+	-
p,p'-DDE	+	Aumenta
p,p'-DDD	+	-
p,p'-DDT	+	-
Heptacloro	+	+
Heptacl-epóx	+	+
Aldrín	+	+
Endrín	-	+
Dieldrín	-	+
α -Endosulfano	+	-
β -Endosulfano	+	-

Para cuantificar los plaguicidas reportados en el cromatograma, solamente se tomaron en cuenta las áreas obtenidas producto de las destrucciones ácidas, a excepción del endrín y dieldrín que se cuantificaron en las destrucciones alcalinas.

En el diagrama N° 2, se presenta el procedimiento analítico de las particiones de muestras ácidas, alcalinas y natural. Este proceso se aplicó a las muestras, blancos y muestras con agregados de plaguicidas organoclorados. En los extractos de muestras

naturales (sin destrucciones) se encuentran los plaguicidas órganofosforados; mientras que en los extractos de las muestras alcalinas y ácidas se encuentran los plaguicidas organoclorados, como ya se indicó en la tabla N° 8.

Diagrama N° 2: Procedimiento de las particiones en muestras ácidas, alcalinas y naturales.



Reactivo N° 1 y 4: Ver en el anexo 11.10, las indicaciones de preparación.

5.6.6. Cuantificación de los Plaguicidas Organoclorados

Para identificar los 14 plaguicidas organoclorados en el cromatograma se procedió a determinar la diferencia entre el tiempo de retención del estándar preparado a partir de la solución trabajo y el tiempo de retención del plaguicida en la muestra. Los resultados obtenidos se adquirieron a partir de la diferencia en los tiempos de retención igual a $\pm 0,03$ min. Una diferencia no mayor a este último tiempo suministra la confianza de reportar la señal del analito.

En el cálculo de las concentraciones de los plaguicidas a partir de lo antes mencionado, se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_m = \frac{A_m \times (V_{af}/V_{al}) \times V_{in} \times C_{st} \times \%100 \times V_{st}}{A_{st} \times V_m \times V_{inst} \times \%R} \times 1\,000 \quad (5)$$

donde:

- C_m : Concentración del plaguicida en la muestra de agua registrada en el cromatógrafo de gases;
- A_m : área de la concentración del plaguicida en la muestra de agua registrada por el cromatógrafo de gases (C_m);
- V_{af} : volumen final del aforo de la muestra (ml);
- V_{al} : volumen de alícuota tomada en el paso de la separación (destrucción de azufre);
- V_{in} : volumen de muestra inyectado al cromatógrafo de gases (μ l);
- C_{st} : concentración del plaguicida estándar en la solución trabajo en μ g.l⁻¹;
- V_{st} : volumen tomado del estándar interno (ml);
- A_{st} : área de la concentración del plaguicida estándar en la solución trabajo, registrado por el cromatógrafo de gases;
- V_m : volumen total tomado de la muestra (ml);
- V_{inst} : volumen del plaguicida estándar en la solución trabajo inyectado en el cromatógrafo de gases en μ l;
- % 100: porcentaje de referencia;
- % R: porcentaje de recuperación del estándar interno agregado a la muestra de agua.;
- 1 000: para convertir de μ g.l⁻¹ a ng.l⁻¹.

Las concentraciones obtenidas durante la cuantificación son adecuadas a las áreas encontradas, esto se debió a que el cromatógrafo fue programado para reportar áreas de picos cuyo valor sea mayor de 5 000. Estas áreas se aceptan con el fin de eliminar el efecto de la señal-ruido que produce el equipo ante la presencia de otros compuestos, podríamos decir, contaminantes o interferencias.

Los picos con áreas cercanas a 5 000 crearon ciertas dudas de su presencia. En los resultados obtenidos de los 14 plaguicidas organoclorados se tomaron áreas mayores que 8 000, durante el proceso de cuantificación (ver anexo 11.12).

5.7. Determinación de los Parámetros de Validación

5.7.1. Exactitud

En la evaluación de la exactitud del método se utilizó una muestra certificada (ver especificación en anexo 11.18). El contenido de la muestra certificada fue preparado por duplicado, se tomó un volumen de 1,0 ml y se agregó a un balón de 1 000 ml, y luego se aforó con agua ultrapura. Esto se realizó de esta manera según la instrucción que contenía el procedimiento para realizar la dilución del material de referencia certificado. Esta muestra certificada fue una muestra homogénea, la cual contenía 12 plaguicidas clorados. Se hizo uso de agua ultrapura debido a que ésta, no contiene compuestos que vayan a interferir en la identificación de los plaguicidas de interés. Los plaguicidas α -Endosulfano y β -Endosulfano no fueron evaluados en cuanto a su precisión y exactitud con el método multi-residuos, debido a que el material de referencia certificado (MRC) no los contenía.

Al momento de diluir 1 ml del material de referencia certificado (MRC) en 1 000 ml, las concentraciones se mantienen según las instrucciones de preparación dados por el fabricante, las cuales se presentan en la tabla N° 9.

Tabla N° 9: Valores reportados del material de referencia certificado (MRC).

Plaguicidas	Valor certificado	Valor certificado	Límites de aceptación del desempeño TM
	$\mu\text{g.l}^{-1}$	ng.l^{-1}	$\mu\text{g.l}^{-1}$
α -BHC	3,92	3920	2,18 - 4,99
β -BHC	1,32	1320	0,704 - 1,67
δ -BHC	4,99	4990	2,20 - 6,41
Lindano	5,20	5200	2,93 - 6,76
Heptacloro	5,02	5020	2,27 - 6,22
Heptacl-epóx	1,80	1800	1,11 - 2,20
Aldrín	2,19	2190	1,14 - 2,70
Dieldrín	2,12	2120	1,31 - 2,74
Endrín	0,885	885	0,554 - 1,14
p,p'-DDE	3,09	3090	1,80 - 3,87
p,p'-DDD	6,98	6980	4,29 - 9,06
p,p'-DDT	9,19	9190	5,34 - 11,5

Evaluando la exactitud del método multi-residuos mediante el uso del material de referencia certificado, el procedimiento consistió en realizar pruebas mediante la fortificación de muestras de agua destilada (5 litros), tomando diferentes alícuotas de la muestra certificada que contenía el balón volumétrico de 1 000 ml.

En la tabla N° 10, se presentan las pruebas realizadas para identificar cada uno de los plaguicidas organoclorados en las muestras de agua destilada utilizando el material de referencia certificado (MRC), las cuales fueron fortificadas tomando diferentes volúmenes (1,0 ml y 10 ml).

Los valores obtenidos en la tabla antes mencionada son una conversión de las concentraciones del material de referencia de $\mu\text{g.l}^{-1}$ a ng.l^{-1} , es decir, para el α -BHC se le agregó a la muestra de agua destilada un volumen de 0,5 ml de material de referencia certificado diluida en un litro y se agregó a los 5 litros de agua destilada y

agua potable. Al final del proceso analítico se esperaba obtener una concentración nominal de $0,392 \text{ ng.l}^{-1}$. Los cálculos se realizaron de acuerdo a la ecuación N° 5 descrita en el inciso 5.6.6 y, para la comprobación observar los resultados en la sección 7.6.

Tabla N° 10: Valores determinados para evaluar la exactitud del método

Plaguicidas organoclorados	Volumen (ml)	Áreas (A)	Concentración (ng.l^{-1})
α -BHC	0,5	32729	0,392
Lindano	0,5	40967	0,52
δ -BHC	0,5	32370	0,499
p,p'-DDD	0,5	63508	0,698
Heptacloro	0,75	11914	0,753
Dieldrín	0,75	39224	0,318
p,p'-DDT	0,75	39850	1,378
Aldrín	2,0	16495	0,876
Heptacloro-epóx	2,0	43475	0,72
p,p'-DDE	2,0	21660	1,236
β -BHC	5,0	39967 (10)	1,32
Endrín	5,0	32550 (10)	0,885

A : áreas experimentales para determinar la concentración teórica,
 V: volumen tomado del litro que contenía el MRC diluido (ml),
 C: concentración teórica en los 5 litros de muestras (ng.l^{-1}),
 (10): volumen tomado del material de referencia certificado.

En la tabla N° 10, se presentan los volúmenes agregados para identificar cada uno de los plaguicidas clorados presentes en la muestra durante el procesamiento del método analítico. Al tomar el volumen de 0,5 ml, se identificaron los siguientes analitos: α -BHC, Lindano, δ -BHC y p,p'-DDD, tomando este volumen como primer nivel de concentración. Para el segundo nivel, se tomó 0,75 ml y se encontraron presentes los analitos del primer nivel y los que no pudieron ser identificados anteriormente como el: Heptacloro, Dieldrín y p,p'-DDT. En el tercer nivel, se tomó un volumen de 2 ml y se identificaron los plaguicidas del primer nivel, segundo y además: el Aldrín, Heptacloro y p,p'-DDE. Para el cuarto nivel se tomaron 5 ml y se identificaron aquellos compuestos que no fueron detectados en el nivel 1, 2 y 3 como por ejemplo: el β -BHC y el Endrín. Por último se tomó un volumen de 7 ml donde fueron identificados los 12 plaguicidas clorados en la muestra de agua destilada y agua potable (ver sección 7.6) utilizando el material de referencia certificado (MRC).

5.7.2. Precisión

En la evaluación de la precisión del método multi-residuos se consideró principalmente la repetibilidad intra-día. La reproducibilidad Inter-día no pudo ser evaluada debido al alto costo de reactivos, es decir, las muestras tenían que ser procesadas en diferentes días, diferentes equipos y analista (como mínimo 5 días consecutivos y 5 réplicas por cada nivel de concentración).

La repetibilidad, se determinó mediante el uso del material de referencia que se presentó en la sección 5.7.1, el cual fue agregado a diferentes volúmenes a las muestras de agua destilada y agua potable. Se obtuvieron con estas fortificaciones concentraciones cercanas a las concentraciones teóricas o nominales (ver tabla N° 15, sección 7.6). Cada nivel de concentración se realizó por duplicado. Esto permitió realizar los cálculos a través del porcentaje de la desviación estándar relativa del promedio (%RSD). Se evaluó la precisión mediante la repetibilidad en un mismo día, con mismo instrumento y con el mismo analista.

5.7.3. Límite de Detección del Método (LDM)

El límite de detección para cada uno de los 14 plaguicidas organoclorados fue calculado a partir del límite de detección instrumental (LDI). De acuerdo a los valores del LDI que se presentan en la tabla N° 12 en el inciso 7.3, se realizaron los cálculos para cada analito. Esto significa que el límite de detección del método fue establecido como 2 veces el ruido de la línea base.

Para la determinación del límite de detección del método se analizaron como mínimo 7 réplicas a una misma concentración (ver anexo 11.12) y un blanco como control interno. Las réplicas fueron fortificadas con una solución stock de trabajo, la cual se preparó a partir de la solución trabajo de concentración de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. En el inciso 5.6.5 aparece descrita la preparación de la misma.

Como no existe un modelo único para evaluar el límite de detección del método (LDM) y de acuerdo a los análisis del método multi-residuos se utilizó el procedimiento descrito: DEVELOPMENT AND VALIDATION OF SW-846 METHODS (1995), el cual consiste en obtener información del tratamiento estadístico en el análisis a nivel de trazas. Los resultados obtenidos se determinaron a partir de la ecuación N° 20 que se presenta el inciso 6.5.

5.7.4 Límite de Cuantificación del Método (LDC)

El límite de cuantificación para cada uno de los 14 plaguicidas organoclorados, se realizó a partir del límite de detección del método. El límite de cuantificación es como mínimo, cuatro veces el límite de detección, el cual fue determinado con exactitud y precisión para cada plaguicida identificado.

Este criterio para el límite de cuantificación fue tomado del artículo: DEVELOPMENT AND VALIDATION OF SW-846 METHODS (1995), lo cual consistió en cuantificar cada uno de los plaguicidas a nivel de trazas. Los resultados obtenidos se determinaron a partir de la ecuación N° 21 descrita en el inciso 6.6.

5.7.5. Intervalo de Trabajo y Linealidad

El intervalo de trabajo y la linealidad se determinaron a partir de la curva de calibración, en la que la señal obtenida para cada analito respondieron ser lineal en el intervalo de trabajo, es decir, el nivel más bajo y el más alto ($0,25 \mu\text{g.l}^{-1}$ a $10 \mu\text{g.l}^{-1}$). Los cálculos para cada plaguicida organoclorado se verificó mediante la obtención del coeficiente de determinación (r^2), teóricamente debe de ser $r^2 \leq 1$ y el modelo lineal a través de la ecuación de la línea recta, la cual se expresa como:

$$y = a + bx \quad (6)$$

donde:

y: variable dependiente;
x: variable independiente;
a: intercepto y,
b: pendiente.

5.7.6. Sensibilidad

La sensibilidad se determinó a través del cambio de respuesta con respecto al cambio en la concentración del analito de interés. La sensibilidad del método se evaluó utilizando la pendiente de la curva de calibración como puede observarse los resultados del anexo 11.9.

Para evaluar la sensibilidad se consideró la relación: “de que a mayor pendiente, mayor es la sensibilidad del equipo al proporcionar la señal de cada plaguicida organoclorado y, que mientras más pequeño es el coeficiente de determinación de la pendiente, mayor es la linealidad” [Calpena, 1990] (ver anexo 11.9).

5.7.7. Selectividad

Para evaluar la selectividad se determinó el factor de resolución con respecto a la separación de los picos cromatográficos de los plaguicidas. El tratamiento estadístico se realizó con dos factores:

- por medio de la medida de la separación de los máximos de dos picos (Δt), de la cual se obtuvo el factor de selectividad (α).
- por medio de la medida de eficiencia de la columna (w_b), a partir de la determinación del número de platos teóricos (N).

Los resultados que se obtuvieron se presentan en la tabla N° 14 en el inciso 7.5 y se pueden verificar utilizando las ecuaciones descritas en la sección 6.3.

5.7.8. Recobro

El recobro se evaluó a partir de las áreas obtenidas de las 7 réplicas utilizadas para determinar el límite de detección del método. El promedio de las áreas reportadas en el cromatograma para cada analito se dividió por el área de la solución estándar. El resultado fue multiplicado por 100. El rango establecido para evaluar el recobro debe de estar entre el 70 % a 130 % y, la ecuación de cálculo que se utilizó se encuentra descrita en la sección 6.7.

5.8. Estimadores Estadísticos

Los resultados de un análisis químico deben de ser tratados estadísticamente. Estos tratamientos estadísticos permiten realizar las evaluaciones de los parámetros de validación del método.

5.8.1. Media y Desviación Estándar

La media aritmética, determinó el valor verdadero (x_0) de la variable x . El método estadístico permitió fijar con un riesgo de error conocido. Los límites entre los cuales se encuentran x_0 , a partir de los resultados experimentales afectados de las fluctuaciones aleatorias, se presentaron a través de dos parámetros:

- un parámetro de posición, que indica la tendencia central, es decir, el valor alrededor del cual los resultados se agrupan, siendo la media aritmética \bar{x} , el parámetro más representativo del grupo de valores, que es la media y se define por la siguiente ecuación:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{x_i}{n} \quad (7)$$

donde:

\bar{x} : el valor promedio de x ;

x_i : la medida de i de la variable x ;

n : es el número de análisis por replicado;

- un parámetro de dispersión, que es la varianza o desviación estándar. Para determinar este parámetro es necesario repetir infinita veces el procedimiento y se define por la siguiente ecuación:

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (8)$$

s^2 : estimador de σ^2

s : estimador de σ

Obsérvese que cuanto más grande sea la muestra, el denominador tiende a n . A su vez $n-1$, son los grados de libertad asociados a la varianza de la muestra.

5.8.2. Pruebas de Significación

Las pruebas de significación que se utilizaron en forma muy amplia para evaluar los parámetros de eficiencia del método, a partir de los datos experimentales obtenidos se determinaron utilizando las siguientes pruebas.

Comparación de Medias y Análisis de Varianzas

- En la práctica se trabajo con muestras y no con número infinitos de medias. Conociendo la media poblacional (μ) podemos decir si una media muestral (\bar{x}) pertenece a esa población. Para esto fue necesario establecer el criterio de la prueba de t-student y se define a partir de la siguiente ecuación:

$$t_{cal} = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \cdot \sqrt{n} \quad \text{o} \quad t_{cal} = \frac{\bar{d}}{s_d} \cdot \sqrt{n} \quad (9)$$

$$H_0 : \bar{x} \leq \mu$$

$$H_1 : \bar{x} > \mu$$

Se rechaza H_0 y se acepta H_1 sí $t_{cal} \geq t_{tab}$, para un 95 % de nivel de confianza y $n-1$ grados de libertad.

- Por medio de la comparación de varianzas, se determinaron los errores aleatorios a través de la distribución de F. Se comparó las dos varianzas; de las muestras de agua destilada y las muestras de agua potable, utilizando el criterio: si $F_{cal} \geq F_{tab}$, se dice que las varianzas son significativamente diferentes.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (10)$$

El valor de F_{cal} depende del tamaño de las muestras, del nivel de significación y del tipo de pruebas realizadas.

- A través de la comparación de dos medias con varianzas iguales, se hizo una comparación de varianzas de las dos muestras s_1 y s_2 utilizando el estadístico F. Una vez que se comprobó la igualdad de varianzas se procedió a la comparación de las dos medias, utilizando la prueba t, a través de la siguiente ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad \therefore \quad t_{cal} = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{s} \sqrt{\frac{n_A n_B}{n_A + n_B}} \quad (11)$$

donde:

s : desviación estándar relativa;

t_{cal}: t-student calculado;

\bar{x}_A : promedio de las muestras de agua destilada;

\bar{x}_B : promedio de las muestras de agua potable y,
n_A+n_B-2: grados de libertad.

VI- Cálculos

En la evaluación del método multi-residuos de los catorce plaguicidas organoclorados, primeramente se realizó el proceso de calibración del material volumétrico clase A, y luego se evaluaron los parámetros de eficiencia del método.

Para obtener resultados satisfactorios fue necesario utilizar las ecuaciones que se describen en los siguientes acápite. Para cada parámetro a evaluar fue necesario realizar un ejemplo, tanto del material volumétrico como del analito, utilizando el tratamiento estadístico correspondiente. Por tanto, el lector deberá de comprobar o verificar los resultados obtenidos utilizando el proceso de cálculo que se realizó, debido a que son múltiples los datos obtenidos para cada parámetro a evaluar.

6.1. Calibración del Material Volumétrico

Para la calibración del material volumétrico de vidrio clase A, que se utilizó en el proceso analítico, fue necesario medir la masa vertida o contenida del material volumétrico.

La masa medida se corrigió por el empuje del aire para obtener la masa al vacío. La siguiente ecuación permitió obtener el volumen real y, como ejemplo se presentan los valores obtenidos de un balón volumétrico de 100 ml, y los resultados obtenidos se presentan en el anexo 11.6, lo cual se comprueba a través del siguiente procedimiento de cálculo.

$$m_{\text{vacío}} = m \times \left[1 + d_{\text{aire}} \times \left(\frac{1}{d_{\text{liq}}} - \frac{1}{d_{\text{pesos}}} \right) \right] \quad (12)$$

$$m_{\text{vacío}} = 99,6485 \text{ ml} \times \left[1 + 0,00114 \text{ g/cm}^3 \times \left(\frac{1}{0,996782 \text{ g/cm}^3} - \frac{1}{8 \text{ g/cm}^3} \right) \right] = 99,7483 \text{ ml}$$

donde:

$m_{\text{vacío}}$ = masa del líquido al vacío;

m = masa del líquido sin corregir y,

d_{xxx} = densidades respectivamente del líquido, aire y pesa (valores que se tomaron de las tablas que se presentan en anexo 11.1 y 11.2).

$$V_{\text{vertido}} = \frac{V_{\text{vacío}}}{d_{\text{líquido}}} = \frac{99,7483 \text{ ml}}{0,996782} = 100,0703 \text{ ml}$$

Después de haber calculado los volúmenes vertidos, se determinó el valor promedio (\bar{x}) y la desviación estándar (SD). El número de mediciones que se realizaron para cada material volumétrico fue de 5 ($n = 5$). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla N° 11, en el inciso 7.2, y en el anexo 11.6 se describe los valores obtenidos de los diferentes materiales volumétricos clase A.

La incertidumbre estándar del material volumétrico, se cálculo asumiendo una distribución triangular, es decir, el fabricante señala una tolerancia de $\pm 0,08$ para un matraz volumétrico de capacidad de 100 ml.

Utilizando la siguiente ecuación se calcula y se demuestra la incertidumbre estándar (U_x) del fabricante.

$$U_{(x)} = \frac{U_{(fabricante)}}{\sqrt{6}} = \frac{0,08}{\sqrt{6}} = 0,03265 \quad (13)$$

donde:

$\sqrt{6}$: es la tolerancia reportada asumiendo una distribución triangular.

Para este material volumétrico de capacidad de 100 ml se obtuvo una desviación estándar (s) de 0,0058 ml que corresponde al valor de la repetibilidad (ver en anexo 11.6) y, para concluir el cálculo se utilizó la siguiente ecuación, por medio de la cual se determinó la incertidumbre expandida del material volumétrico.

$$U_{(x)} = \frac{a}{\sqrt{6}},$$

$$U_{(z)} = s \quad \therefore \quad (14)$$

$$U_{(e)} = 1,96 \times \sqrt{U_{(x)}^2 + U_{(z)}^2} = 1,96 \times \sqrt{(0,03265)^2 + (0,0058)^2} = 0,064$$

a: incertidumbre especificada por el fabricante;

$\pm U_{(e)}$: incertidumbre expandida a un 95 % de confianza;

$\pm U_{(x)}$: incertidumbre de la desviación estándar del fabricante y,

$\pm U_{(z)}$: incertidumbre de la repetibilidad (n = 5).

Este valor obtenido para el material volumétrico de 100 ml, es un ejemplo. Con este tratamiento estadístico descrito en esta sección 6.1, se comprueban los resultados obtenidos para los diferentes tipos de materiales volumétricos clase A, y se describen en la sección 7.2.

6.2. Preparación de Estándares

La solución madre de los catorce plaguicidas organoclorados fue preparada a partir de estándares sólidos, los cuales se prepararon individualmente y los cálculos se presentan a continuación:

- a. Sí, $\frac{0,1 \text{ g}}{100 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 1000 \text{ mg.l}^{-1} \rightarrow 1000 \text{ ppm}$, es decir, se pesó 0,1 g del estándar sólido y se aforó a un volumen de 100 ml para obtener una concentración de 1000 mg.l^{-1} .
- b. Sí, $\frac{0,02 \text{ g}}{100 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 200 \text{ mg.l}^{-1} \rightarrow 200 \text{ ppm}$, en este caso se pesó 0,02 g del estándar y se aforó a un volumen de 100 ml, para obtener una concentración de 200 mg.l^{-1} .
- c. Sí, $\frac{0,01 \text{ g}}{100 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 100 \text{ mg.l}^{-1} \rightarrow 100 \text{ ppm}$, se pesó 0,01 g del estándar y se aforó a un volumen de 100 ml, para obtener una concentración de 100 mg.l^{-1} .

Las concentraciones obtenidas se pueden verificar con este cálculo y, en la tabla N° 4 en el inciso 5.6.2, se presentan las concentraciones finales de cada uno de los estándares de plaguicidas en la solución madre.

La preparación de la solución intermedia se realizó a partir de la solución madre (solución patrón). Para los cálculos que se siguieron se tomó como ejemplo el p,p'-DDD, y en la tabla N° 5, en el inciso 5.6.2 se presentan los resultados obtenidos para cada plaguicida organoclorado. Los resultados se pueden verificar utilizando la siguiente ecuación del factor de dilución:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (15)$$

$$C_1 = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$$

$$V_1 = ?$$

$$C_2 = 10 \text{ mg.l}^{-1}$$

$$V_2 = 100 \text{ ml}$$

$$V_1 = \frac{10 \text{ mg.l}^{-1} \times 100 \text{ ml}}{1000 \text{ mg.l}^{-1}} = 1,0 \text{ ml}$$

Lo que se desprende de lo anterior para V_1 , es que se tomó un volumen de 1,0 ml de solución madre para obtener una concentración final 10 mg.l^{-1} para la solución intermedia. La preparación o dilución de la solución intermedia de cada plaguicida organoclorado se realizó individualmente.

Al preparar la solución de trabajo lo que se obtuvo fue una mezcla de todos los compuestos de interés y se utilizó el mismo cálculo descrito anteriormente. Como puede observarse las concentraciones finales aparecen en la tabla N° 6, en el inciso 5.6.2.

6.3. Cálculo de la Eficiencia de la Columna y la Resolución

La evaluación de la eficiencia fue caracterizada, para el sistema cromatográfico, la cual se expresó como una cantidad adimensional y tomando en consideración el número efectivo de platos teóricos (N) de la columna cromatográfica utilizada en el análisis. El número efectivo de platos teóricos (N), reflejó el número de veces que el soluto se repartió entre las dos fases durante su paso a través de la columna, cuando se realizaron las inyecciones de las soluciones patrón y las muestras.

La figura N° 5, es una representación gráfica de como se realizaron los cálculos para determinar los parámetros de eficiencia, selectividad y la resolución a través de la separación de los picos cromatográficos.

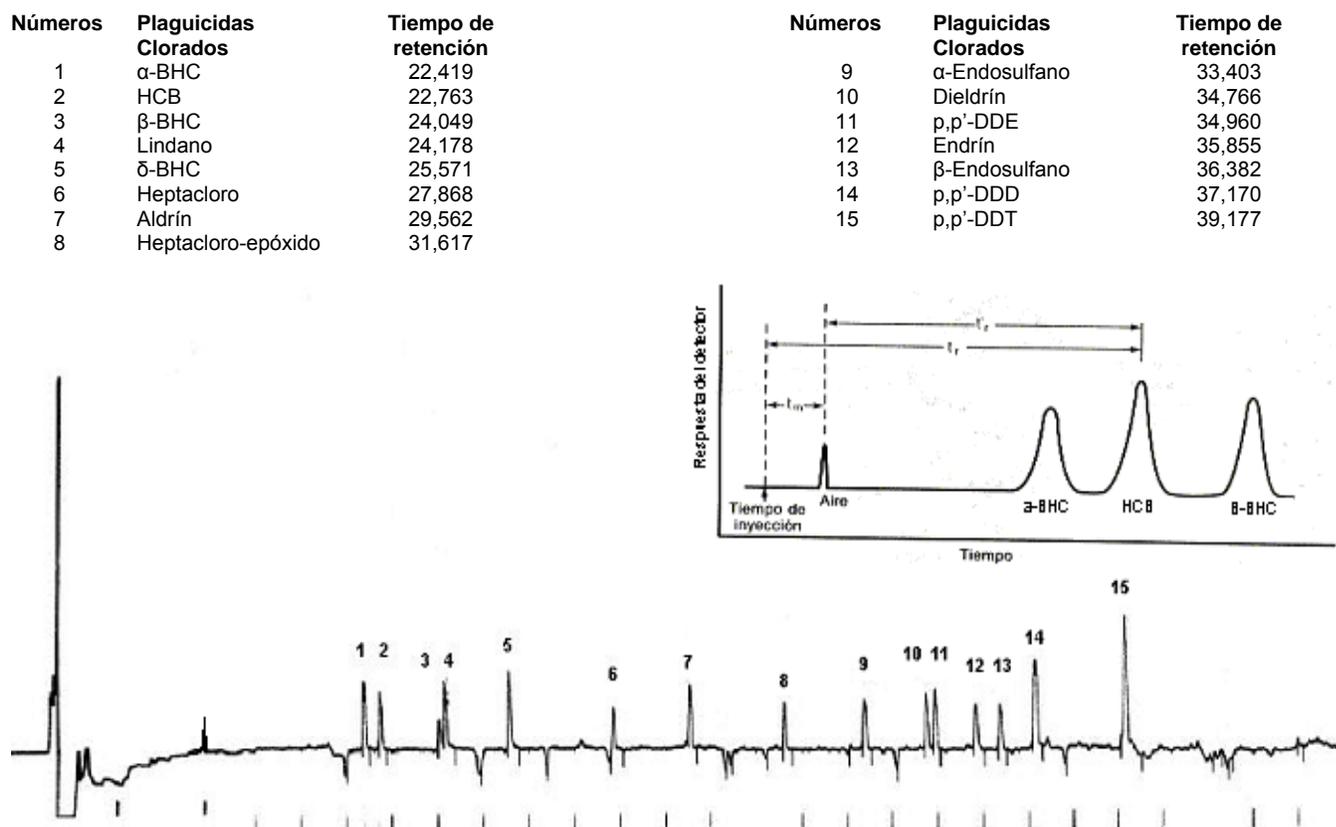


Figura N° 5: Cromatograma en la separación de los picos (señales) de concentración de $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ de los catorce plaguicidas organoclorados y el estándar interno (HCB).

Para determinar el factor de capacidad (k), se realizó el siguiente cálculo, tomando como ejemplo: al Lindano y el δ -BHC a una concentración de $1,0 \mu\text{g.l}^{-1}$. Así tenemos que para el Lindano se obtuvo un tiempo de retención de 24,178 min y para el δ -BHC fue de 25,571 min a una concentración de $1,0 \mu\text{g.l}^{-1}$. Estos tiempos de retención representan el tiempo de residencia en la fase estacionaria relativa a la fase móvil.

$$k'_1 = \frac{t_r - t_0}{t_0} = \frac{24,178 - 18,502}{18,502} = 0,31 \quad (16)$$

$$k'_2 = \frac{t_r - t_0}{t_0} = \frac{25,571 - 18,502}{18,502} = 0,38$$

donde:

t_r : es el tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra hasta el máximo pico.

t_0 : es el tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra hasta el pico aire.

k'_{1y2} : son los factores de capacidad para el Lindano y el δ -BHC, respectivamente.

- Para determinar la selectividad (α), se aplicó la siguiente ecuación (17) y, como ejemplo tenemos el Lindano y el δ -BHC a una concentración de $1,0 \mu\text{g.l}^{-1}$.

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{0,38}{0,31} = 1,23 \quad \text{donde } \alpha > 1 \quad (17)$$

Con este resultado, se dice que la diferencia en retención de los plaguicidas fue caracterizada por la naturaleza de la fase estacionaria de la columna capilar utilizada en el análisis.

- Para determinar el número de platos teóricos (N), se utilizó como ejemplo la figura N° 6 y se realizaron los cálculos a través de la ecuación N° 18:

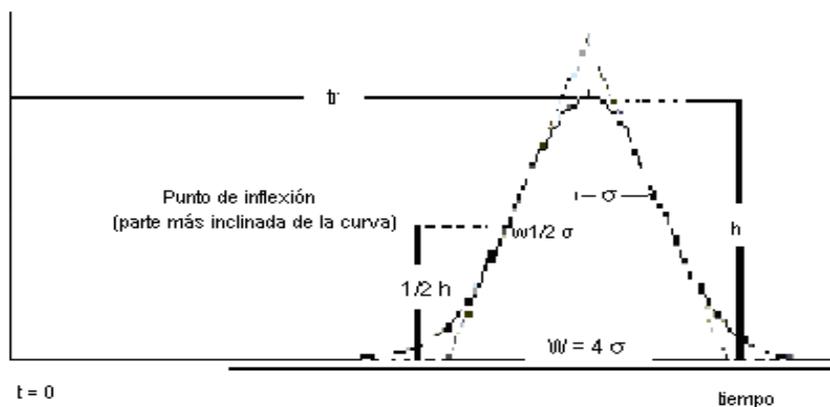


Figura N° 6: Resolución de los picos

$$N = 5,545 \times \left(\frac{t_r}{w_{1/2}} \right)^2 = 5,545 \times \left(\frac{24,178}{0,1} \right)^2 = 324147,22 \quad (18)$$

donde:

$w_{1/2}$: ancho del pico.

- Para determinar la resolución de los picos (R) y tomando como ejemplo el Lindano y el δ -BHC, se utilizó la siguiente ecuación:

Para el Lindano tiene:

$$h_{(pico)} = \frac{1,0 \text{ cm}}{2} = 0,5 \text{ cm} \quad \Rightarrow \quad y \quad w_{1/2} = 1,0 \text{ mm} = 0,1 \text{ min}$$

$$1,0 \text{ min} \rightarrow 10,0 \text{ mm}$$

$$x \quad \rightarrow 1,0 \text{ mm}$$

$$h_{(pico)} = \frac{1,3 \text{ cm}}{2} = 0,65 \text{ cm} \quad \Rightarrow \quad y \quad w_{1/2} = 1,0 \text{ mm} = 0,1 \text{ min}$$

Estos datos obtenidos, indican que a la mitad de la altura (h) tiene 1,0 mm de ancho y que a la mitad de la altura tiene un tiempo de 0,1 min. El ancho se mide en unidades del tiempo (para el Lindano es 0,1 min y para el δ -BHC es 0,1 min).

En la figura 6, se presenta como se tomó el ancho de la altura del pico, para poder realizar el cálculo de la resolución para el Lindano y se demostró a través de la siguiente ecuación:

$$R = \frac{t_{r(2)} - t_{r(1)}}{0,85 \times [w_{1/2(1)} + w_{1/2(2)}]} = \frac{25,571 - 24,178}{0,85 \times (0,1 + 0,1)} = 8,19 \quad \text{donde } R \geq 1,5 \quad (19)$$

Estos criterios son válidos para concentraciones de soluto aproximadamente iguales. El resultado obtenido del Lindano es de 8,19 y los valores obtenidos de los demás plaguicidas clorados se pueden comprobar utilizando el mismo tratamiento estadístico, lo cual se describe en el inciso 7.5 de la tabla N° 14.

6.4. Determinación de la Concentración de los Plaguicidas Clorados

Para determinar la concentración de cada plaguicida organoclorado a partir de las áreas reportadas y el tiempo de retención, manteniendo una ventana de tiempo $\pm 0,03$ min, se utilizó la ecuación N° 5 descrito en el inciso 5.6.6, y se presenta como ejemplo del cálculo al α -BHC:

$$C_m = \frac{A_m \times (V_{af}/V_{al}) \times V_{in} \times C_{st} \times \%100 \times V_{st}}{A_{st} \times V_m \times V_{inst} \times \%R} \times 1\,000$$

$$C_m = \frac{15583 \times \left(\frac{1\,000}{200}\right) \times 1,0 \times 0,5 \times 100 \times 1,0}{19909 \times 5\,000 \times 1,0 \times 103,737} \times 1\,000 = 0,3772 \text{ ng.l}^{-1}$$

donde:

- C_m : concentración de la muestra de agua registrada en el cromatógrafo de gases;
- A_m : área de la concentración del plaguicida en la muestra de agua registrada por el cromatógrafo de gases (C_m);
- V_{af} : volumen final del aforo de la muestra (ml);
- V_{al} : volumen de alícuota tomada en el paso de la separación (destrucción de azufre);
- V_{in} : volumen de muestra inyectado al cromatógrafo de gases (μ l);
- C_{st} : concentración del plaguicida estándar en la solución trabajo en $\mu\text{g.l}^{-1}$;
- V_{st} : volumen tomado del estándar interno (ml);
- A_{st} : área de la concentración del plaguicida estándar en la solución trabajo, registrado por el cromatógrafo de gases;
- V_m : volumen total de la muestra (ml);
- V_{inst} : volumen del plaguicida estándar en la solución trabajo inyectado en el cromatógrafo de gases en μ l;
- % 100: porcentaje de referencia;
- % R: porcentaje de recuperación del estándar interno;
- 1 000: para convertir de $\mu\text{g.l}^{-1}$ a ng.l^{-1} .

Mediante esta ecuación se comprueban las concentraciones obtenidas para cada plaguicida organoclorado, lo cual se describe en el anexo 11.12, para el límite de detección del método, y para las concentraciones obtenidas mediante el uso del material de referencia certificado (MRC) se presentan los resultados en el anexo 11.14 y 11.15.

6.5. Límite de Detección del Método (LDM)

La evaluación del límite de detección del método se determinó a través del apropiado estadístico de t (generalmente para un nivel de confianza de 99%) y la desviación estándar obtenida de un mínimo de 7 réplicas. Este tratamiento estadístico fue tomado del artículo: DEVELOPMENT AND VALIDATION OF SW-846 METHODS, PHASE 1 (1995). Para los cálculos de este parámetro se utilizó la siguiente ecuación:

Ejemplo de cálculo para el α -BHC:

$$LDM = 3,143 \times s \quad (20)$$

$$LDM = 3,143 \times 0,072 = 0,226$$

donde:

s: desviación estándar.

3,143: t-student a un nivel de confianza del 99 % con grados de libertad de n-1, en este caso es 6 (n = 7).

Los resultados obtenidos para el resto de los plaguicidas se presentan en la tabla N° 13 de la sección 7.4 y se comprueban los resultados mediante la ecuación N° 20.

6.6. Límite de Cuantificación del Método (LDC)

El límite de cuantificación se determinó siguiendo la metodología descrita en el artículo: DEVELOPMENT AND VALIDATION OF SW-846 METHODS, PHASE 1 (1995). Los cálculos realizados para demostrar este parámetro se basaron en la siguiente ecuación:

Ejemplo del α -BHC:

$$LDC = 4 \times LDM \quad (21)$$

$$LDC = 4 \times 0,226 = 0,904$$

donde:

LDM: límite de detección del método y,

LDC: límite de cuantificación.

Los resultados obtenidos para cada plaguicida se presentan en la tabla N° 13 de la sección 7.4 y se comprueba el límite de cuantificación utilizando la ecuación N° 21.

6.7. Recobro

Para la evaluación del porcentaje de recuperación se utilizaron los datos obtenidos del límite de detección del método que se presentan en la tabla N° 13. Utilizando como ejemplo el β -BHC y de acuerdo al promedio de las áreas de las 7 réplicas se evaluó este parámetro, para lo cual se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{A_{(\beta\text{-BHC en la muestra})}}{A_{(\beta\text{-BHC en la solución trabajo})}} \times 100 = \frac{15809,29}{19335,14} \times 100 = 81,76 \% \quad (22)$$

donde:

%R = porcentaje de recuperación

A = áreas

Utilizando esta ecuación antes descrita se puede comprobar los resultados para cada uno de los plaguicidas clorados, para lo cual se presentan los resultados en la tabla N° 13. Los valores obtenidos están basados en los datos que se presentan en el anexo 11.12.

6.8. Exactitud

La exactitud se evaluó utilizando una muestra certificada (los parámetros se describieron en el inciso 5.7.1). El material de referencia fue utilizado para fortificar las muestras de agua destilada y agua potable. Cada nivel de concentración de ambas muestras el análisis fue realizado por duplicado.

De acuerdo a los datos obtenidos se determinó el sesgo del método y el porcentaje de error relativo para los diferentes niveles de concentración haciendo uso de las ecuaciones N° 1, 2 y 3 descritas en el inciso 3.7.3.

- Determinación del sesgo ($\bar{x} - \mu$) (el ejemplo es para el α -BHC):

$$E = \bar{x} - \mu$$

$$E = 0,320 - 0,392 = -0,072 \text{ ng.l}^{-1}$$

\bar{x} : concentración promedio de las dos réplicas,

μ : valor verdadero o concentración nominal.

- Determinación del porcentaje de error relativo (%ER)

$$\%ER = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100$$

$$\%ER = \frac{-0,072 \text{ ng.l}^{-1}}{0,392 \text{ ng.l}^{-1}} \times 100 = -18,367$$

donde:

\bar{x} : valor observado (ng.l⁻¹),

μ : valor verdadero o concentración nominal (ng.l⁻¹).

Este dato obtenido para la determinación de este parámetro fue expresado en las mismas unidades, es decir, ng.l⁻¹. En la tabla N° 15 y 16, se presentan los resultados obtenidos para cada analito, lo cual se puede verificar utilizando el tratamiento estadístico descrito anteriormente.

La exactitud también fue demostrada por la prueba de significación mediante la comparación de medias. Los cálculos para la exactitud se realizaron a partir del t-student, utilizando la ecuación N° 9 (descrito en el inciso 5.8.2.1) y como ejemplo se utilizaron los datos para el α -BHC:

$$t_{cal} = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n}$$

$$t_{cal} = \frac{1,8686}{1,7055} \sqrt{5} = 2,45$$

Con este resultado obtenido realizando la prueba de comparación de la media, se comprueba que $t_{tab} > t_{cal}$, (ver anexo 11.3). Este cálculo obtenido indica que no hay diferencias significativas, tomando como criterio de que se rechaza H_0 y se acepta H_1 sí $t_{cal} \geq t_{tab}$, para un 95 % de nivel de confianza y n-1 grados de libertad; entre las medias obtenidas para las muestras de agua destilada y agua potable. Este cálculo fue basado en realizar el promedio de los 5 niveles de concentración dividido entre la desviación estándar del promedio de los niveles antes mencionados y, al final es multiplicado por el total de niveles, lo cual se obtuvo como resultado que, para el α -BHC el valor de t-student calculado fue de 2,45 y t-student tabulado es de 2,78 (ver tabla N° 13). Los resultados para el resto de los plaguicidas organoclorados se presentan en la tabla N° 15 y 16, para las dos matrices de muestras diferentes.

6.9. Precisión

La evaluación de la precisión consistió en el seguimiento de los cálculos de la exactitud, mediante los valores obtenidos de la fortificación de diferentes volúmenes tomados del material de referencia certificada (ver sección 5.7) en las muestras de agua destilada y agua potable.

La precisión fue calculada a partir de la repetibilidad.

- la repetibilidad se determinó a partir del número de mediciones que se realizaron en el análisis ($n = 2$) a diferentes niveles de concentración (ver la sección 5.7). Este parámetro fue evaluado el mismo día, con el mismo instrumento y con el mismo analista. Para comprobar la precisión del método mediante la repetibilidad se utilizó la siguiente ecuación:

Ejemplo de cálculo para el α -BHC.

$$\% RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \quad (23)$$

$$\% RSD = \frac{0,0120}{0,320} = 3,74 \%$$

\bar{x} : promedio de las dos mediciones de las concentraciones (ng.l^{-1});

%RSD: porcentaje de desviación estándar relativo del promedio;

SD: desviación estándar del promedio.

Con este tratamiento estadístico, se puede comprobar el resultado de precisión para cada uno de los plaguicidas clorados presentes en la muestra de agua destilada y agua potable, mediante el porcentaje de desviación estándar relativo del promedio (% RSD), los cuales se presentan en la tabla N° 15 y 16.

VII- Resultados y Discusión

7.1. Calibración de la Balanza

La balanza analítica utilizada en la parte experimental, fue calibrada por el Laboratorio Nacional de Metrología Legal (LANAMET). En el reporte de resultados de la calibración (anexo 11.5) se presentan los límites de incertidumbre para los diferentes rangos de pesaje y la exactitud de la balanza.

El rango de medición de la balanza analítica marca mettler AE 160 va de 0 a 160 g, la cual presenta los siguientes resultados de calibración:

Rango de pesaje	Errores máximos tolerados
0 g < m < 5 g	± 0,001 g
5 g < m < 20 g	± 0,002 g
20 g < m	± 0,003 g

donde m es la carga empleada.

El laboratorio (LANAMET) certifica que el instrumento de medición arriba detallado ha sido debidamente calibrado de acuerdo a los procedimientos y tolerancias establecidas en la recomendación R – 76 – 1 de la Organización Internacional de Metrología Legal (OIML).

7.2. Calibración del Material Volumétrico

Debido a que se quiere la máxima precisión posible en las mediciones, fue necesario calibrar el material volumétrico empleado.

La calibración del material volumétrico se realizó con dos objetivos primordiales:

- Determinar la capacidad del material hasta su trazo.
- Establecer sus límites de tolerancia al 95 % y, la incertidumbre estándar.

Todo el material volumétrico fue calibrado a una temperatura específica, según el fabricante señala a 20 °C. Debido a la modificación del volumen de los líquidos y del vidrio por la diferencia de temperatura, fue necesario calibrar a la temperatura de trabajo. Para los datos correspondientes de los diferentes materiales volumétricos se verifican en el anexo 11.6.

En la tabla N° 11, se presentan los resultados obtenidos. Entre ellos está la incertidumbre del fabricante, la media de las mediciones, la desviación estándar de las mediciones, la incertidumbre expandida, el límite superior y el límite inferior. Los resultados obtenidos se pueden comprobar con la ecuación descrita en la sección 6.1.

Tabla N° 11: Resultados de la calibración del material volumétrico (Clase A).

Materiales volumétricos							
Micropipetas	10 µl	50 µl	150 µl	200 µl	250 µl	500 µl	1 000 µl
*U. fabricante	0,000367	0,000367	0,000367	0,000367	0,000367	0,000367	0,000367
media	8,9	48,5	149,3	198,9	249,7	506,0	1011,1
desviación est.	0,0005	0,0008	0,0006	0,0005	0,0007	0,0009	0,0019
*U. expandida	0,0012	0,0016	0,0013	0,0012	0,0016	0,0018	0,0037
tolerancia ±	0,0007	0,0010	0,0007	0,0006	0,0009	0,0012	0,0024
límite superior	9,6	49,5	150,0	200,2	250,3	507,1	1013,5
límite inferior	8,2	47,6	148,6	199,0	248,4	504,8	1008,7
Material volumétrico clase A							
Pipetas graduadas	1,0 ml	4,0 ml	5,0 ml	6,0 ml			
*U. fabricante	0,00245	0,00408	0,00408	0,00612			
media	1,0191	3,9378	5,0020	5,9835			
desviación est.	0,0948	0,0437	0,0063	0,0243			
*U. expandida	0,18585	0,08611	0,01467	0,04049			
tolerancia ±	0,0090	0,0544	0,0078	0,0302			
límite superior	1,1369	3,9922	5,0098	6,0137			
límite inferior	0,9012	3,8834	4,9942	5,9534			
Material volumétrico clase A							
Balones	1,0 ml	5,0 ml	10,0 ml	100 ml			
*U. fabricante	0,00408	0,00816	0,00816	0,03265			
media	1,0026	5,0365	10,0131	100,0656			
desviación est.	0,0072	0,0025	0,0122	0,0058			
*U. expandida	0,01624	0,01671	0,02883	0,06981			
tolerancia ±	0,0057	0,0031	0,152	0,0072			
límite superior	1,0116	5,0396	10,0283	100,0656			
límite inferior	0,9936	5,0335	9,9979	100,0584			

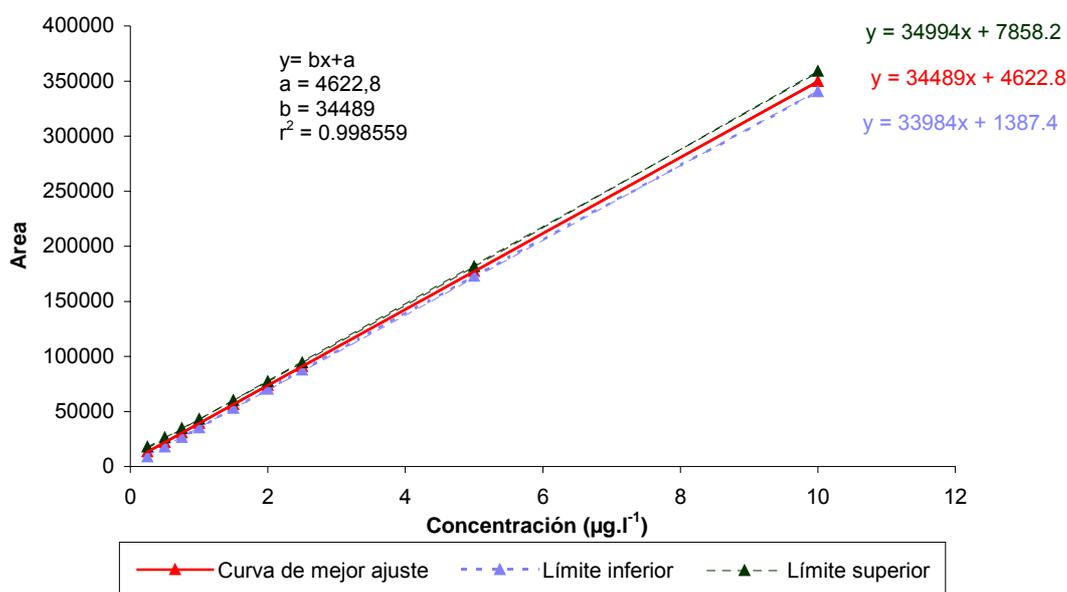
*U- incertidumbre

Al obtener los valores de los límites de tolerancia para cada material volumétrico, se puede observar que están dentro de los límites especificados por el fabricante (ver anexo 11.6), lo cual permite conocer el volumen real que estos equipos entregan. Los materiales volumétricos fueron utilizados en la evaluación del método multi-residuos, los cuales presentan buena precisión, ya que se encuentra dentro de un intervalo del 95 % de confianza.

7.3. Preparación de la Curva de Calibración

En el gráfico N° 1, se presenta el resultado obtenido para la curva de calibración del α -BHC. Al aplicar el método de los mínimos cuadrados, se obtuvo la ecuación de la recta y se expresó de la siguiente manera $y = 34489(\pm 505)x + 4622,79(\pm 3235,4)$. El coeficiente de determinación lineal fue de 0,998559. La ecuación de la recta de calibración presenta el límite superior y límite inferior para la pendiente y el intercepto.

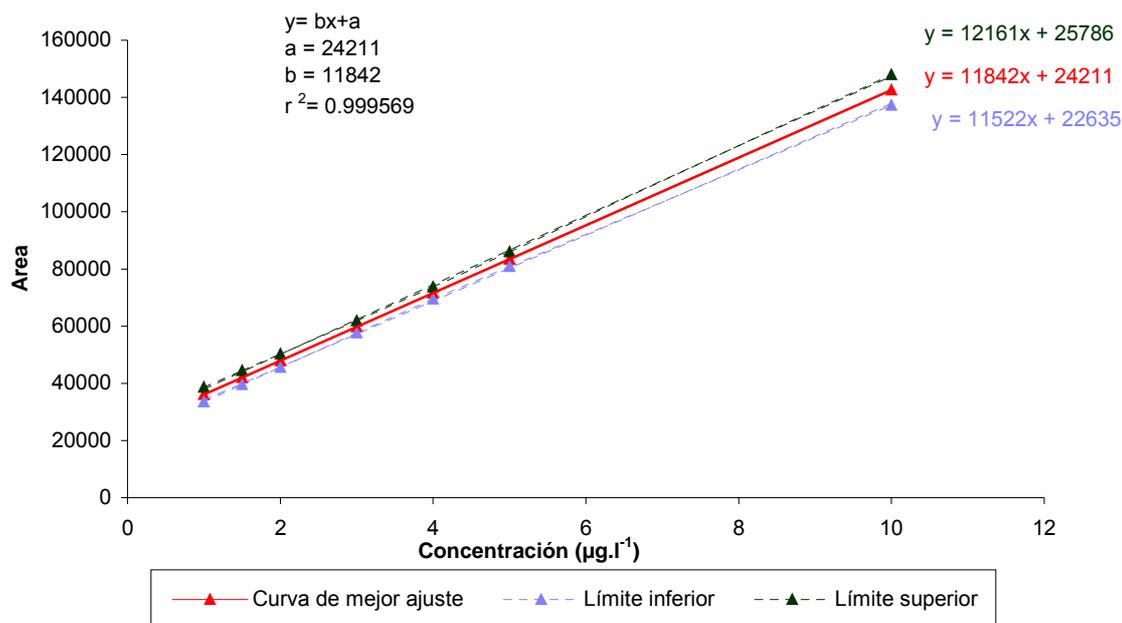
Gráfico N° 1: Curva de calibración del α -BHC en el intervalo de trabajo de $0,25 \mu\text{g.l}^{-1}$ a $10 \mu\text{g.l}^{-1}$.



En este gráfico podemos observar que se presentan límites superior e inferior cercanos a la curva de mejor ajuste, evaluando el método multi-residuos, lo cual indica que tiene excelente linealidad el plaguicida clorado antes mencionado. Los demás, plaguicidas presentan un comportamiento semejante y los resultados pueden comprobarse utilizando el tratamiento estadístico descrito en anexo 11.8 y los gráficos se observan en anexo 11.9.

Para el p,p'-DDT la ecuación de la recta resultó ser $y = 11841,58(\pm 319)x + 24210,75(\pm 1575)$. El coeficiente de determinación lineal fue de 0,999569, como puede observarse en la gráfica N° 2.

Gráfico N° 2: Curva de calibración del p,p'-DDT en el intervalo de trabajo de $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ a $10 \mu\text{g.l}^{-1}$.



Durante la evaluación de la curva de calibración de cada uno de los plaguicidas organoclorados, se obtuvieron resultados satisfactorios utilizando el método de Meier y Zünd (2 000), como pueden comprobarse con los datos descritos en anexo 11.8. Este método permitió establecer los límites superiores e inferiores de la pendiente y el intercepto a través de la curva de calibración en el intervalo de trabajo establecido.

En los gráficos 1 y 2, se demuestra que a mayor pendiente, mayor es la sensibilidad para cada analito y por tanto; mientras más pequeño es el coeficiente de determinación de la pendiente se obtiene una mayor linealidad [Calpena, 1990].

En la tabla N° 12, se presenta un resumen de los resultados de los 14 plaguicidas clorados, lo cual incluye: la pendiente (b), el intercepto (a), el coeficiente de determinación (r^2), el coeficiente de correlación (r), el límite de detección instrumental (LDI) y el límite de cuantificación instrumental (LDC) utilizando el método de Meier y Zünd (2 000), lo cual demuestra que se obtienen resultados satisfactorios comprobándose mediante el coeficiente de determinación ($r^2 \leq 1$). Este último parámetro (r^2) permite una estimación de la calidad de las curvas obtenidas para cada uno de los catorce plaguicidas determinados con el método multi-residuos bajo evaluación, ya que cuanto más próximo sea el valor de r^2 a la unidad, mayor la precisión del conjunto de puntos experimentales evaluados en el intervalo de trabajo

ensayado y, menor es la incertidumbre de los coeficientes de regresión que han sido estimados en el presente trabajo [Bruns, 1995; Custodio, 1997; Pimentel, 1996].

Tabla N° 12: Resultado de la curva de calibración para cada uno de los plaguicidas organoclorados.

Plaguicidas	b	a	r	r ²	LDI (µg.l ⁻¹)	LCI(µg.l ⁻¹)
α-BHC	34488,98	4622,79	0,999279	0,998559	0,133293139	0,263634353
HCB	32046,91	5625,79	0,999162	0,9983257	0,143742488	0,284056173
β-BHC	11711,05	2339,67	0,999652	0,999305	0,202605884	0,400779346
Lindano	34710,23	4989,85	0,999469	0,998939	0,114357008	0,226536571
δ-BHC	30042,04	2597,25	0,999589	0,999179	0,150926953	0,299321492
Heptacloro	31590,20	19228,76	0,998752	0,997506	0,175519204	0,345944718
Aldrín	35464,89	6988,71	0,999077	0,998155	0,150910534	0,298044869
Heptacl-epóx	28747,52	6229,10	0,998916	0,997833	0,163575337	0,322720519
α-Endosulf	30006,95	6295,20	0,999029	0,998059	0,154798656	0,305625794
Dieldrín	31936,98	6643,07	0,999187	0,998376	0,14156765	0,279808642
p,p'-DDE	30842,33	7084,17	0,999548	0,999097	0,105515016	0,20917444
Endrín	30013,89	6221,57	0,999181	0,998363	0,142125542	0,280898367
β-Endosulf	21264,52	4695,29	0,999516	0,999033	0,129810446	0,256841709
p,p'-DDD	18739,82	9595,75	0,999051	0,998103	0,305997665	0,604234323
p,p'-DDT	11841,58	24210,75	0,999569	0,999569	0,244920848	0,484891552

b: Pendiente.

a: Intercepto.

r: Coeficiente de correlación.

r²: Coeficiente de determinación

LDI: Límite de detección instrumental.

LCI: Límite de cuantificación instrumental.

7.4. Límite de Detección del Método

En la tabla N° 13, se presentan los resultados obtenidos para el límite de detección y cuantificación del método de los catorce plaguicidas organoclorados y el estándar interno (HCB). De acuerdo a los resultados obtenidos y, al comparar con los límites máximos permisibles para estos plaguicidas clorados según la Norma EPA del año 2002 (ver anexo 11.16), tenemos que el Heptacloro, Dieldrín, Heptacloro-epóxido, Aldrín, p,p'-DDE, p,p'-DDD y p,p'-DDT se encuentran por arriba de los límites máximos permisibles. El resto de los 14 plaguicidas organoclorados (α -BHC, β -BHC, δ -BHC, Lindano, Endrín, α -Endosulfano y β -Endosulfano) están 10 veces por debajo de lo establecido en la norma anteriormente señalada. O sea que en términos de porcentaje; un 50 % del total de los 14 plaguicidas se encuentran por debajo de lo normado, lo que indica que se identificaron a las concentraciones más pequeñas de acuerdo a la señal que generaron con un nivel del 99 % de confianza [Hokanson, 1994].

El otro 50 % de los plaguicidas según los límites de detección del método calculado para cada uno de ellos indica que están 2 y 3 veces por arriba de los valores máximos permisibles según la norma EPA (2002), debido a que los niveles de concentración para fortificar las muestras como por ejemplo el Heptacloro (a $2,5 \mu\text{g.l}^{-1}$), Dieldrín y p,p'-DDT (a $3,75 \mu\text{g.l}^{-1}$), generaron señales que no alcanzaron un nivel de concentración mínima, es decir, 10 veces que lo normado. Sin embargo, los plaguicidas que obtuvieron límites de detección de 2 y 3 veces por arriba de lo normado pueden considerarse para los efectos prácticos como aceptables, tomando en cuenta la sensibilidad actual del detector de captura electrónica (ECD) al momento de realizar la evaluación de los límites de detección del método multi-residuos. Además, se debe destacar que se están determinando límites de detección utilizando muestras reales y no diluciones de estándares o patrones de los plaguicidas de forma directa.

Para obtener los resultados que se presentan en la tabla N° 13, fueron alcanzados a partir del promedio de las 7 réplicas, lo cual se describe en anexo 11.12.

Tabla N° 13: Resultados del límite de detección y límite de cuantificación del método de los catorce plaguicidas organoclorados.

Compuestos	% de recuperación	Número de réplicas (concentración en ng.l ⁻¹)							Promedio - <i>x</i>	SD	LDM (ng.l ⁻¹)	LDC (ng.l ⁻¹)
		Promedio	1	2	3	4	5	6				
% de recuperación del HCB		103,73	101,583	83,78	94,02	98,38	104,85	92,66				
α-BHC	96,124	0,377	0,420	0,523	0,548	0,571	0,536	0,508	0,498	0,072	0,226	0,904
β-BHC	81,76	1,201	0,943	1,592	1,118	1,443	1,295	1,280	1,267	0,212	0,666	2,664
Lindano	100,613	0,446	0,434	0,529	0,773	0,503	0,475	0,491	0,522	0,116	0,363	1,452
δ-BHC	81,402	0,724	0,558	0,485	0,740	0,649	0,578	0,645	0,626	0,155	0,288	1,152
Heptacloro	89,178	0,448	0,454	0,477	0,453	0,529	0,479	0,378	0,459	0,045	0,143	0,572
Aldrín	83,521	0,297	0,397	0,557	0,567	0,381	0,380	0,504	0,441	0,103	0,323	1,292
Heptacl-epóx	92,455	0,420	0,470	0,513	0,523	0,470	0,482	0,465	0,478	0,034	0,107	0,429
α-Endosulf	95,626	0,454	0,666	0,507	0,460	0,471	0,441	0,449	0,493	0,079	0,250	0,998
Dieldrín	95,286	0,535	0,444	0,564	0,426	0,501	0,443	0,484	0,485	0,052	0,162	0,648
p,p'-DDE	100,624	0,551	0,619	0,554	0,509	0,468	0,439	0,507	0,521	0,060	0,188	0,752
Endrín	97,273	0,570	0,432	0,532	0,448	0,651	0,393	0,468	0,499	0,090	0,283	1,132
β-Endosulf	87,839	0,433	0,416	0,512	0,486	0,458	0,429	0,449	0,455	0,034	0,107	0,428
p,p'-DDD	103,669	1,172	1,162	1,145	1,028	1,031	0,990	0,986	1,073	0,083	0,260	1,041
p,p'-DDT	104,404	1,175	0,915	1,634	0,826	1,113	1,020	1,065	1,107	0,261	0,819	3,276

x : Promedio;

SD: desviación estándar;

LDM: límite de detección del método (LDM = 3,143 x SD);

LDC: límite de cuantificación del método (LDC = 4 x LDM);

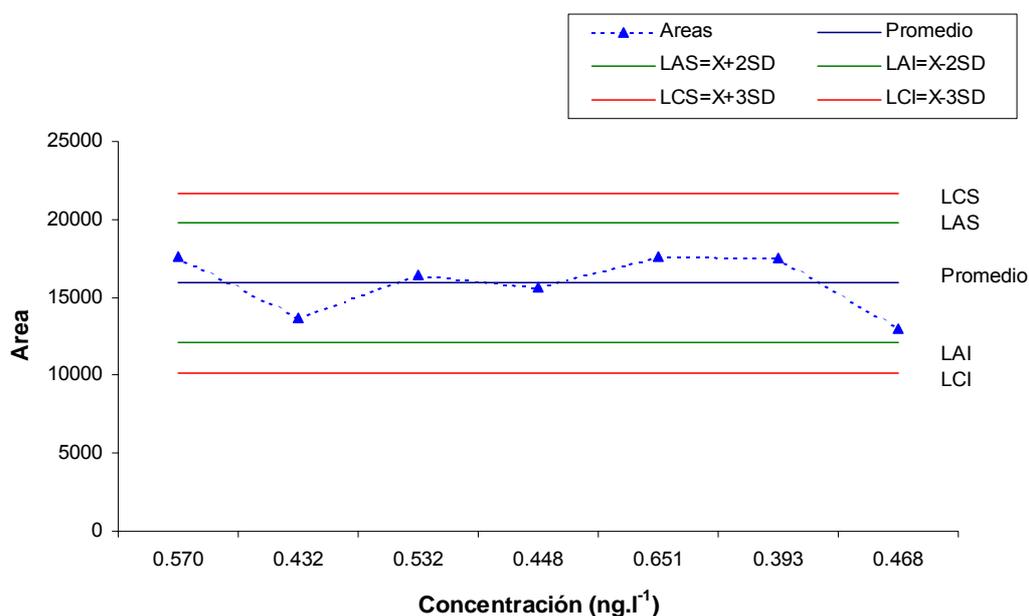
ng.l⁻¹: concentración y,

%R: Porcentaje de recuperación del promedio de las áreas (ver anexo 11.12)

Los resultados obtenidos en la determinación de los límites de detección del método con respecto a las 7 réplicas se presentan en los gráficos 3 y 4.

En el gráfico N° 3, se presenta el comportamiento del Endrín. Se puede observar que los valores obtenidos se encuentran dentro de los límites de la media $\pm 2SD$. También se comprobó que los valores se distribuyen equitativamente a ambos lado del valor promedio y no hubo incremento gradual significativo en los resultados analíticos, es decir, no sobrepasaron los límites de control superior e inferior.

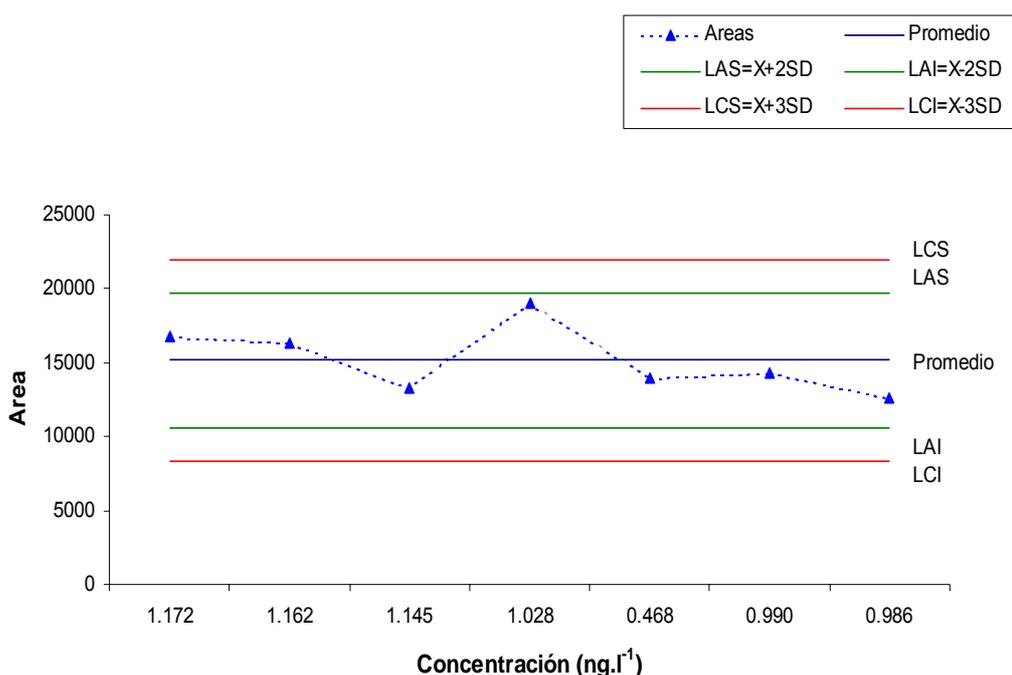
Gráfico N° 3: Comportamiento del Endrín en las 7 réplicas para el límite de detección del método.



LAS: límite de advertencia superior
 LAI: límite de advertencia inferior
 LCS: límite de control superior y
 LCI: límite de control inferior

El gráfico N° 4, describe el comportamiento de los resultados obtenidos en los límites de detección del método para el p,p'-DDD. Aquí se puede observar que se encuentran dentro de los límites de la media $\pm 2SD$. Los valores se distribuyen equitativamente a ambos lado del valor promedio y se observa que no hubo incremento gradual significativo en los resultados analíticos, ni hay valores fuera de los límites críticos con respecto a la de las medias $\pm 3SD$.

Gráfico N° 4: Comportamiento del p,p'-DDD en las 7 réplicas para el límites de detección del método.



LAS: límite de advertencia superior
 LAI: límite de advertencia inferior
 LCS: límite de control superior y
 LCI: límite de control inferior

Aquí solamente se presentan dos gráficos de control de las 7 réplicas de los 14 plaguicidas. El resto de los gráficos aparecen en el anexo 11.13. El comportamiento del resto de los plaguicidas en cuanto a la exactitud y precisión en los límites de detección del método es prácticamente similar a la del Endrín y el p,p'-DDD, con la excepción del Lindano que tiene un punto fuera del límite de advertencia superior (+2SD), al igual que el α -BHC y el δ -BHC que presentan sus tendencias características, lo cual puede ser debido a posibles errores sistemáticos y aleatorios en cuanto a la preparación de las soluciones de las 7 réplicas y al procesamiento analítico de las mismas para determinar el límite de detección del método. Aún con las tendencias mencionadas anteriormente, se puede decir que los resultados son confiables y satisfactorios.

Sin embargo, para tener mayor confiabilidad se tendría que establecer un período más prolongado de tiempo en la acumulación de resultados de las réplicas y de esta forma se podría visualizar las tendencias que se presenten con mayor certeza, por ejemplo, Holland (2000), establece que el comportamiento en cuanto a las mediciones graficadas en las tarjetas de control extendido en un tiempo prolongado ha demostrado que el método es capaz de proveer resultados confiables sobre la base de un seguimiento continuo.

7.5. Selectividad / Especificidad

Los resultados logrados durante las inyecciones de la solución de trabajo con los 14 plaguicidas organoclorados en el cromatógrafo de gases y los datos alcanzados con respecto al tiempo de retención para cada uno, se presentan en la tabla N° 14. Los resultados alcanzados para este parámetro, se pueden comprobar con las ecuaciones descritas en el inciso 6.3.

La resolución de los picos se determinó por la eficiencia de la columna a través del número de platos teóricos (N) y la selectividad a partir del factor de separación de los picos (α). Teóricamente para que un compuesto tenga muy buena resolución debe de ser $R \geq 1,5$ [Williard, 1991].

Tabla N° 14: Resultados de eficiencia, selectividad y resolución de la columna cromatográfica utilizada en la separación de los plaguicidas.

Plaguicidas	Tiempo de retención (t_r)	Ancho del pico ($w_{1/2}$) en min	Factor de capacidad (k)	Factor de separación (α)	N° de platos teóricos (N)	Resolución (R)
α -BHC	22,419	0,08	0,21	1,09	435465,79	2,53
HCB	22,763	0,09	0,23	1,30	354711,71	10,81
β -BHC	24,049	0,05	0,30	1,03	1282790,06	1,01
Lindano	24,178	0,1	0,31	1,23	324147,22	8,19
δ -BHC	25,571	0,1	0,38	1,34	362574,26	14,22
Heptacloro	27,868	0,09	0,51	1,18	531652,83	10,49
Aldrín	29,562	0,1	0,60	1,18	484584,12	13,43
Heptacl-epóx	31,617	0,08	0,71	1,14	866089,74	11,67
α -Endosulf	33,403	0,1	0,81	1,09	618689,15	8,02
Dieldrín	34,766	0,1	0,88	1,01	670210,15	1,20
p,p'-DDE	34,960	0,09	0,89	1,06	836679,98	5,85
Endrín	35,855	0,09	0,94	1,03	880067,50	3,44
β -Endosulf	36,382	0,09	0,97	1,12	906128,25	4,88
p,p'-DDD	37,170	0,1	1,09	1,03	766102,14	11,80
p,p'-DDT	39,177	0,1	1,12	1,03	851067,29	11,80

t_r : tiempo de retención;

t_0 : tiempo aire de 18,502;

k: factor de capacidad;

α : factor de separación o selectividad de la columna utilizada;

$w_{1/2}$: anchura del pico en unidad de tiempo ,

R: resolución de los picos y,

N: número efectivos de platos teóricos

Estos resultados alcanzados para la resolución indican que los plaguicidas organoclorados detectados con el método multi-residuos, se encuentran dentro del límite de aceptación en cuanto a la resolución de los picos, es decir, se obtuvieron valores de $R \geq 1,5$ a excepción del β -BHC y el Dieldrín, lo cual indica que ellos no tienen buena resolución en la separación de los picos, debido a que la columna que se utilizó durante la evaluación de este método, ya era una columna que había sido cortada dos veces en el extremo que va al inyector y al detector (ECD) del cromatógrafo y, esto cambia la longitud de la columna, afectando la separación de los picos [McNair, 1981].

Tomando como criterio que la selectividad tiene que ser $\alpha > 1$, se puede decir que el método multi-residuos presenta excelente selectividad; o sea que, la matriz que fue evaluada da una indicación de que los resultados obtenidos para los 14 plaguicidas no se ven afectados por otros componentes analizados en esta evaluación.

Por razones técnicas no pudo evaluarse la especificidad de los 14 plaguicidas organoclorados. Este parámetro se pudo haber evaluado analizando un estándar certificado de la matriz con cantidades conocidas del analito de interés. Esto último se puede hacer para un caso muy general. En la evaluación de separaciones cromatográficas podría probarse la pureza del pico por métodos espectroscópicos (espectrometría de masas, infrarrojo o ultravioleta visible). También modificando el sistema de separación (fase móvil y/o fase estacionaria) [EURACHEM, 1998].

7.6. Precisión y Exactitud

El parámetro estadístico que se caracterizó para el estudio de la precisión del método multi-residuos para la determinación de los 12 plaguicidas organoclorados, fue el porcentaje de la desviación estándar relativa del promedio (%RSD) intra-día o intralaboratorio de las diferentes concentraciones nominales medidas en la muestra certificada diluida (ver sección 5.7). Este parámetro permitió evaluar la incerteza en la estimación de la media para las replicaciones, es decir, el error aleatorio que corresponde a la dispersión de los datos alrededor de la media.

La muestra certificada que contenía los 12 plaguicidas organoclorados, fue analizada por duplicado y los resultados obtenidos para los ensayos realizados en un mismo día tanto en la muestra de agua destilada como en la muestra de agua potable se presentan en la tabla 15 y 16.

Como podemos observar en la tabla N° 15, cada nivel de concentración de los 12 plaguicidas clorados, se midió por duplicado, obteniéndose el promedio de las dos réplicas y a su vez se obtuvo la desviación estándar del promedio para cada nivel de concentración. Se observa que para el nivel 2 (Lindano, Dieldrín y p,p'-DDD), el nivel 3 (δ -BHC, Heptacloro, Heptatacloro-epóxido y p,p'-DDE) y en el nivel 4 (Aldrín, Heptacloro-epóxido y el Dieldrín) se sobrepasan en un 5% del porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD). Aunque los plaguicidas clorados que se encuentran en el nivel 2, 3, y 4 estén por arriba del 5% de RSD, se puede decir que hubo muy buena precisión, ya que este valor de % RSD se encuentra dentro del límite de aceptación ($\%RSD \leq 15 \%$) como criterio establecido para métodos cromatográficos [Bressolle, 1995].

Tabla N° 15: Resultados obtenidos en la evaluación de la exactitud y precisión del método multi-residuos en muestra de agua destilada para los 12 plaguicidas organoclorados.

Parámetros	Concentración				Precisión		Exactitud	
	N	μ (ng.l ⁻¹)	x_1 (ng.l ⁻¹)	x_2 (ng.l ⁻¹)	Repetibilidad		Sesgo	%ER
$\bar{x} \pm SD$ (ng.l ⁻¹)					%RSD			
Plaguicidas organoclorados	1	0,392	0,312	0,329	0,320 ± 0,0120	3,74	-0,072	-18,367
	2	0,588	0,467	0,480	0,473 ± 9,19E-3	1,94	-0,115	-19,557
	3	1,568	1,314	1,256	1,285 ± 0,0410	3,19	-0,253	-18,048
	4	3,920	3,089	2,972	3,030 ± 0,0827	2,74	-0,890	-22,70
	5	5,488	4,198	4,271	4,235 ± 0,0516	1,23	-1,253	-22,83
β -BHC	4	1,32	1,548	1,656	1,602 ± 0,0764	4,74	0,282	21,364
	5	1,85	1,948	2,133	2,040 ± 0,1308	6,42	0,19	10,378
Lindano	1	0,52	0,542	0,521	0,531 ± 0,0148	2,82	0,011	2,115
	2	0,78	0,727	0,848	0,788 ± 0,0855	10,91	8E-3	1,025
	3	2,08	1,742	1,702	1,722 ± 0,02828	1,63	-0,358	-17,21
	4	5,2	4,338	4,318	4,328 ± 0,01414	0,32	-0,872	-16,77
	5	7,28	5,870	5,917	5,893 ± 0,08555	1,46	-1,387	-19,05
δ -BHC	1	0,499	0,478	0,513	0,495 ± 0,0247	5,05	-4E-3	-0,802
	2	0,748	0,766	0,790	0,778 ± 0,0169	2,19	0,03	4,011
	3	1,996	1,595	1,371	1,483 ± 0,1584	10,65	-0,513	-25,70
	4	4,990	4,391	4,247	4,319 ± 0,1018	2,36	-0,671	-13,45
	5	6,986	5,703	5,824	5,764 ± 0,0855	1,49	-1,222	-17,49
Heptacloro	2	0,753	0,459	0,474	0,466 ± 0,0106	2,36	-0,287	-38,114
	3	2,008	1,427	1,236	1,331 ± 0,1351	10,14	-0,677	-33,715
	4	5,02	2,691	2,569	2,630 ± 0,0863	3,27	-2,390	-47,609
	5	7,028	3,179	3,147	3,163 ± 0,0226	0,73	-3,865	-55,051
Aldrín	3	0,876	0,674	0,690	0,682 ± 0,0113	1,61	-0,194	-22,146
	4	2,19	0,941	0,829	0,885 ± 0,0792	8,95	-1,305	-59,589
	5	3,066	1,678	1,913	1,795 ± 0,1662	9,25	-1,271	-41,456

$$\text{Sesgo} = (\bar{x} - \mu)$$

%RSD: porcentaje de desviación estándar relativo del promedio ($SD / \bar{x} \cdot 100$) y, \bar{x} : promedio de las dos réplicas;

μ : concentración nominal en la muestra de referencia certificada (ng.l⁻¹);

SD: desviación estándar del promedio;

%ER: porcentaje de error relativo ($\text{Sesgo} / \mu \times 100$);

x_1 y x_2 : medida 1 y 2 en la muestra de agua destilada y,

N: niveles 1, 2, 3, 4 y 5 concentraciones nominales luego de la dilución del material de referencia certificado (MRC) ver la tabla N° 10.

Continuación de la tabla N° 15

Parámetros	Concentración				Precisión		Exactitud	
	N	μ (ng.l ⁻¹)	x_1 (ng.l ⁻¹)	x_2 (ng.l ⁻¹)	Repetibilidad		Sesgo	%ER
$\bar{x} \pm SD$ (ng.l ⁻¹)					%RSD			
Heptacloro-epóx	3	0,72	0,781	0,691	0,736 ± 0,0636	8,69	0,016	2,22
	4	1,80	1,899	1,730	1,815 ± 0,1195	6,56	0,015	0,83
	5	2,52	2,408	2,449	2,429 ± 0,0289	1,19	-0,091	3,61
Dieldrín	2	0,318	1,962	1,689	1,825 ± 0,1930	10,58	1,507	473,89
	3	0,848	1,971	2,107	2,039 ± 0,0962	4,71	1,191	140,45
	4	2,120	2,895	2,635	2,765 ± 0,1838	6,65	0,645	30,423
	5	2,968	3,500	3,325	3,413 ± 0,1237	3,63	0,445	14,993
p,p'-DDE	3	1,236	0,686	0,589	0,638 ± 0,0686	10,82	-0,598	-48,382
	4	3,09	1,343	1,334	1,339 ± 6,36E-3	0,48	-1,751	-56,67
	5	4,326	1,444	1,614	1,529 ± 0,1202	7,85	-2,797	-64,66
Endrín	4	0,885	1,118	0,962	1,040 ± 0,1103	10,62	0,155	17,514
	5	1,239	1,235	1,252	1,244 ± 0,0120	0,977	5E-3	0,404
p,p'-DDD	1	0,698	0,583	0,573	0,578 ± 7,071E-3	1,22	-0,120	-17,192
	2	1,047	1,006	0,885	0,946 ± 0,0855	9,05	-0,102	-9,694
	3	2,792	1,708	1,642	1,675 ± 0,0466	2,79	-1,117	-40,01
	4	6,98	5,092	4,917	5,004 ± 0,124	2,47	-1,976	-28,309
	5	9,772	7,529	7,082	7,306 ± 0,3161	4,33	-2,467	-25,241
p,p'-DDT	2	1,378	0,615	0,627	0,621 ± 8,485E-3	1,37	-0,757	-54,935
	3	3,376	1,115	1,036	1,076 ± 0,0558	5,19	-2,301	-68,14
	4	9,190	2,175	2,196	2,185 ± 0,0148	0,68	-7,005	-21,82
	5	12,866	3,511	3,544	3,528 ± 0,0233	0,66	-9,338	-72,57

$$\text{Sesgo} = (\bar{x} - \mu)$$

%RSD: porcentaje de desviación estándar relativo del promedio ($SD / \bar{x} \cdot 100$) y \bar{x} : promedio de las dos réplicas;

μ : concentración nominal en la muestra de referencia certificada (ng.l⁻¹);

SD: desviación estándar del promedio;

%ER: porcentaje de error relativo: $(\text{Sesgo} / \mu) \times 100$;

x_1 y x_2 : medida 1 y 2 en la muestra de agua destilada y,

N: niveles 4 y 5 concentraciones nominales luego de la dilución del material de referencia certificado (MRC) (ver tabla N° 10).

Evaluando la exactitud del método mediante el uso del material de referencia certificado (MRC), se realizaron los cálculos utilizando el sesgo del método y el porcentaje de error relativo (%ER) como puede observarse en la tabla N° 15. De acuerdo a los niveles de concentración nominal, se observa que en el nivel 2 (Dieldrín, Heptacloro y el p,p'-DDT), en el nivel 3, 4 y 5 (Heptacloro, Aldrín, p,p'-DDE, p,p'-DDD y p,p'-DDT), el nivel 3 (δ -BHC), en el nivel 4 y 5 (α -BHC, p,p'-DDE) y en el nivel 4 (β -BHC), se excede el límite de aceptación, es decir, un % ER mayor del 20 % como criterio máximo de aceptación. Para los niveles de concentración en que se excedieron el límite de aceptación se puede decir que fue debido a las pérdidas ocurridas durante la extracción o reconcentración, o sea en el procedimiento analítico de las muestras, donde se obtienen % ER negativos. Sin embargo, para el resto de los niveles de concentración para cada plaguicida clorado, se observa que se

encuentran dentro del límite de aceptación ($\% ER \pm 20 \%$), como criterio establecido para métodos cromatográficos [Bressolle, 1995]. Al realizar estas comparaciones del valor nominal (μ) y el valor promedio de las dos réplicas (\bar{x}), de acuerdo a los volúmenes agregados a las muestras (ver anexo 11.14 y 11.15) se obtienen niveles de concentración que presentan sesgos negativos. Sin embargo, estos sesgos negativos no afecta significativamente los resultados analíticos. [Miller, 1993].

En la tabla N° 16, se presentan los resultados obtenidos para evaluar la precisión del método mediante la repetibilidad intra-día, por medio del porcentaje de desviación estándar relativa del promedio ($\%RSD$), en las muestras de agua potable. Al realizar el procedimiento analítico descrito en la sección 5.7, se observa que en el nivel 3 (α -BHC, δ -BHC, Heptacloro, Heptacloro-epóxido, Dieldrín, p,p'-DDD y p,p'-DDT), en el nivel 4 y 5 (β -BHC y el Endrín) y en el nivel 4 (p,p'-DDT), todos estos plaguicidas en estos niveles se encuentran por arriba del 5 % con respecto a la desviación estándar relativa (RSD). Sin embargo, aunque estos plaguicidas sobrepasaron el 5 % del porcentaje de la desviación estándar relativa ($\%RSD$), ellos se encuentran dentro del nivel de aceptación $RSD \leq 15 \%$, establecido para métodos cromatográficos [Bressolle, 1995].

De cara a los resultados obtenidos anteriormente, se puede comentar que la repetibilidad es la precisión más pequeña esperada, lo cual proporcionó una idea de la variabilidad que se espera cuando el método multi-residuos es utilizado por un solo analista, con un mismo equipo y, durante un período corto de análisis. La precisión alcanzada en la evaluación del método multi-residuos tiene su origen en los errores aleatorios que se presentaron; los cuales no tienen causas concretas, no se les pudo atribuir variables o valores definidos. La presencia de estos errores, generaron resultados tan satisfactorios durante la evaluación y, se obtuvo una fluctuación alrededor del valor promedio conocido. De acuerdo a esto último la presencia de estos errores afectó la precisión del método multi-residuos.

Sin embargo, al comparar los valores obtenidos de la muestra de agua destilada y la muestra de agua potable, mediante el uso del material de referencia, se puede afirmar que, ambas matrices se encuentran dentro del límite de aceptación del porcentaje de desviación estándar relativo ($RSD \leq 15 \%$) [Bressolle, 1995] (ver tabla N° 15 y 16).

Tabla N° 16: Resultados obtenidos en la evaluación de la exactitud y precisión del método multi-residuos en muestra de agua potable para los 12 plaguicidas organoclorados.

Parámetros	Concentración				Precisión		Exactitud	
	N	μ (ng.l ⁻¹)	x_1 (ng.l ⁻¹)	x_2 (ng.l ⁻¹)	Repetibilidad		Sesgo	%ER
$\bar{x} \pm SD$ (ng.l ⁻¹)					%RSD			
α-BHC	1	0,392	0,325	0,335	$0,330 \pm 7,711E-3$	2,14	-0,062	-15,816
	2	0,588	0,448	0,438	$0,443 \pm 7,711E-3$	1,59	-0,145	-24,659
	3	1,568	1,221	1,009	$1,115 \pm 0,14991$	13,44	-0,453	-28,89
	4	3,920	2,992	2,828	$2,910 \pm 0,11596$	3,99	-1,01	-25,765
	5	5,488	3,819	3,980	$3,899 \pm 0,1138$	2,92	-1,589	-28,945
β-BHC	4	1,32	1,396	1,277	$1,336 \pm 0,08415$	6,29	0,0165	1,250
	5	1,85	2,072	1,763	$1,917 \pm 0,21849$	11,39	0,0675	3,648
Lindano	1	0,52	0,465	0,487	$0,476 \pm 0,01556$	3,27	-0,044	-8,462
	2	0,78	0,662	0,649	$0,656 \pm 9,192E-3$	1,40	-0,125	-15,961
	3	2,08	1,772	1,882	$1,827 \pm 0,07778$	4,26	-0,253	-12,163
	4	5,2	4,144	3,992	$4,068 \pm 0,10748$	2,64	-1,132	-21,769
	5	7,28	6,788	6,449	$6,619 \pm 0,23971$	3,62	-0,662	-9,087
δ-BHC	1	0,499	0,545	0,548	$0,547 \pm 2,121E-3$	0,39	0,048	9,519
	2	0,748	0,718	0,674	$0,696 \pm 0,0311$	4,47	-0,052	-6,952
	3	1,996	1,614	1,780	$1,697 \pm 0,11738$	6,92	-0,299	-14,979
	4	4,990	4,204	3,950	$4,077 \pm 0,17960$	4,41	-0,913	-18,297
	5	6,986	5,520	5,627	$5,573 \pm 0,07566$	1,36	-1,413	-20,219
Heptacloro	2	0,753	0,448	0,451	$0,449 \pm 2,1213E-3$	0,47	-0,3035	-40,31
	3	2,008	1,291	1,187	$1,239 \pm 0,073539$	5,94	-0,7690	-38,29
	4	5,02	2,714	2,619	$2,666 \pm 0,06717$	2,52	-2,3535	-46,88
	5	7,028	3,034	2,988	$3,011 \pm 0,03253$	1,08	-4,0170	-57,16
Aldrín	3	0,876	0,587	0,610	$0,598 \pm 0,01626$	2,72	-0,2775	-31,68
	4	2,19	0,970	0,960	$0,965 \pm 7,0711E-3$	0,73	-1,225	-55,94
	5	3,066	2,017	2,109	$2,063 \pm 0,06505$	3,15	-1,003	-32,71

$$\text{Sesgo} = (\bar{x} - \mu)$$

%RSD: porcentaje de desviación estándar relativo del promedio ($SD / \bar{x} \cdot 100$) y \bar{x} : promedio de las dos réplicas;

μ : concentración nominal en la muestra de referencia (ng.l⁻¹);

SD: desviación estándar del promedio;

%ER: porcentaje de error relativo: $(\text{Sesgo} / \mu) \times 100$;

x_1 y x_2 : medida 1 y 2 en la muestra de agua destilada y,

N: niveles 4 y 5 concentraciones nominales luego de la dilución del material de referencia certificado (MRC) (ver tabla N° 10).

Continuación de la tabla N° 16

Parámetros	Concentración				Precisión		Exactitud	
	N	μ (ng.l ⁻¹)	x_1 (ng.l ⁻¹)	x_2 (ng.l ⁻¹)	Repetibilidad		Sesgo	%ER
$\bar{x} \pm SD$ (ng.l ⁻¹)					%RSD			
Heptacloro-epóx	3	0,72	0,671	0,725	0,698 ± 0,03818	5,47	-0,022	-3,06
	4	1,80	1,749	1,754	1,752 ± 3,54E-3	0,20	-0,049	-2,69
	5	2,52	2,143	2,131	2,137 ± 8,49E-3	0,39	-0,385	-15,28
Dieldrín	2	0,318	1,506	1,487	1,496 ± 0,01343	0,89	1,179	370,59
	3	0,848	1,073	0,899	0,986 ± 0,1230	12,48	-0,138	-16,33
	4	2,120	2,127	1,976	2,051 ± 0,1067	5,20	-0,068	-3,23
	5	2,968	3,420	3,541	3,481 ± 0,0855	2,46	0,513	17,27
p,p'-DDE	3	1,236	0,880	0,848	0,864 ± 0,02262	2,62	-0,372	-30,09
	4	3,09	1,805	1,752	1,778 ± 0,03747	2,11	-1,312	-42,44
	5	4,326	2,294	2,372	2,333 ± 0,05515	2,36	-1,993	-46,07
Endrín	4	0,885	1,396	1,660	1,528 ± 0,18667	12,22	0,643	72,66
	5	1,239	3,042	3,369	3,206 ± 0,23122	7,21	1,967	158,72
p,p'-DDD	1	0,698	0,543	0,543	0,543 ± 0	0	-0,155	-2,222
	2	1,047	0,933	0,962	0,948 ± 0,0205	2,16	-0,099	-9,46
	3	2,792	1,988	1,608	1,798 ± 0,2687	14,94	-0,994	-35,60
	4	6,98	5,492	5,477	5,484 ± 0,0106	0,19	-1,496	-21,43
	5	9,772	6,825	6,879	6,852 ± 0,03818	0,55	-2,940	-30,09
p,p'-DDT	2	1,378	0,746	0,749	0,747 ± 2,123E-3	0,28	-0,6305	-45,75
	3	3,376	1,254	1,033	1,143 ± 0,15627	13,67	-2,2325	-66,13
	4	9,190	2,521	2,325	2,423 ± 0,13859	5,72	-6,767	-73,63
	5	12,866	3,225	3,267	3,246 ± 0,02969	0,91	-9,620	-74,77

$$\text{Sesgo} = (\bar{x} - \mu)$$

%RSD: porcentaje de desviación estándar relativo del promedio ($SD / \bar{x} \cdot 100$) y \bar{x} : promedio de las dos réplicas;

μ : concentración nominal en la muestra de referencia (ng.l⁻¹);

SD: desviación estándar del promedio;

%ER: porcentaje de error relativo: $(\text{Sesgo} / \mu) \times 100$;

x_1 y x_2 : medida 1 y 2 en la muestra de agua destilada y,

N: niveles 4 y 5 concentraciones nominales luego de la dilución del material de referencia certificado (MRC) (ver tabla N° 10).

Los errores sistemáticos evaluados por medio del cálculo del sesgo y el porcentaje de error relativo (%ER) para los 12 plaguicidas organoclorados presentes en las muestras de agua potable se presentan en la tabla N° 16. De la tabla se describe que en el nivel 2 (Dieldrín), en el nivel 2, 3, 4 y 5 (α -BHC, Heptacloro y p,p'-DDT), en el nivel 4 (Lindano), en el nivel 3, 4 y 5 (p,p'-DDE y p,p'-DDD) y en el nivel 4 y 5 (Endrín), todos los plaguicidas mencionados en estos niveles se encuentran por arriba del límite máximo de aceptación ($\pm 20\%$) como error relativo porcentual [Bressolle, 1995]. Lo que indica que los errores sistemáticos que se presentaron durante la evaluación del método multi-residuos fue debido al procesamiento analítico de las muestras.

Según la literatura, como criterio de límite de aceptación para métodos cromatográficos se debe obtener un porcentaje de error relativo (ER) de $\pm 20\%$ como máximo [Bressolle, 1995]. Los analitos antes mencionados a diferentes niveles de concentración están por arriba del límite; lo cual se puede atribuir al procesamiento de las muestras durante la fase de extracción y de reconcentración.

Según Martín Smith y Rudd (1990), los errores sistemáticos que se han determinado en la evaluación de la exactitud del método multi-residuos son de tipo proporcional; o sea que estos sesgos observados dependen de la cantidad de plaguicida presente en los diferentes niveles de concentración. Para corregir lo anterior se deben evaluar estos sesgos o incertezas a través de pruebas de participación intralaboratorial utilizando este método multi-residuos.

VIII- Conclusiones

Después de haber realizado todos los análisis y cálculos considerados necesarios para la evaluación de los datos obtenidos en el desempeño del método multi-residuos, y con esto dar respuesta a los objetivos propuestos en el presente trabajo, y tras la discusión de los resultados, se puede concluir que:

- Se alcanzó confiabilidad y precisión mediante la repetibilidad de las mediciones volumétricas del material de vidrio por medio de la calibración, utilizado en la evaluación del método multi-residuos.
- La eficiencia del método multi-residuos para la determinación de los catorce plaguicidas organoclorados en muestra de agua potable presenta excelente linealidad y sensibilidad en el rango de concentración evaluado ($0,25 \mu\text{g.l}^{-1}$ a $10 \mu\text{g.l}^{-1}$).
- La exactitud y precisión del método multi-residuos estuvieron dentro de los criterios de aceptación para métodos cromatográficos ($\% \text{ER} \pm 20 \%$ y $\% \text{RSD} \leq 15,0 \%$, respectivamente).
- Los resultados obtenidos en la evaluación de los límites de detección para los catorce plaguicidas organoclorados se encuentran en un 50 % de aceptación al compararse los mismos con los límites máximos permisibles establecidos por la norma CAPRE (1994) y la EPA (2002).
- Las condiciones experimentales cromatográficas evaluadas a través de la separación de las señales (picos cromatográficos) presentaron excelente selectividad mediante la resolución de los mismos ($R \geq 1,5$) en las mezclas y los estándares utilizados como patrones de comparación y cuantificación.
- El trabajo experimental desarrollado para la evaluación del desempeño del método multi-residuos se alcanzó en un 70 % con respecto a los 10 criterios de eficiencia de evaluación del método.

IX- Recomendaciones

Tomando como base de partida las conclusiones alcanzadas en este trabajo, se recomienda lo siguiente:

- Que las muestras, reactivos, materiales de referencia y los estándares o patrones de trabajo sean almacenados bajo refrigeración (± 4 °C), y sobre una base regular de tiempo, comprobar la homogeneidad y la estabilidad de los estándares o patrones de comparación utilizados en el trabajo rutinario del laboratorio de cromatografía de gases del CIRA/UNAN.
- Para la calibración del detector del cromatógrafo de gases se debe establecer una curva de calibración a diferentes niveles de concentración dentro del rango de trabajo evaluado. Para lo cual el laboratorio debe crear una base de datos con los resultados de estas curvas de calibración, de esta forma se permitirán obtener registros históricos de la sensibilidad del detector de captura de electrones (ECD), implementando las tarjetas de control, donde se grafiquen los niveles de concentración versus las señales obtenidas. Lo anterior permitirá observar las tendencias en el funcionamiento del detector ECD, por medio de los límites de advertencias y los límites críticos con respecto al valor promedio conocido.
- Evaluar la precisión utilizando como replicación un mínimo de 10 determinaciones por lo menos a tres niveles de concentración que cubran el rango de trabajo lineal establecido. Los ensayos deberán ser realizados en un mismo día y en días consecutivos por un período de una semana, utilizando el mismo equipo y ejecutados por diferentes analista. Lo anterior permitirá de forma muy sencilla estimar la incertidumbre asociada en la cuantificación de cada uno de los plaguicidas organoclorados evaluado con el método multi-residuos.
- El laboratorio de cromatografía de gases del CIRA/UNAN, podría confirmar la identidad de los principios activos de los residuos de plaguicidas si contará con un cromatógrafo de gas acoplado a un detector de masas con su correspondiente biblioteca de identificación de los espectros de masas de plaguicidas más utilizados en el país.
- Es necesario considerar en evaluaciones futuras otros parámetros asociados a la eficiencia del método, como son: la rapidez, costo, seguridad del proceso, peligrosidad de los residuos, entre otros.
- Gestionar recursos económicos que permitan financiar la participación continua del laboratorio de cromatografía de gases del CIRA/UNAN en ejercicios de inter-comparación y de proficiencia. Esto permitirá corregir los errores del desempeño del método multi-residuos establecido como rutina para el análisis de muestras de agua.

X- Bibliografía

1. Badías, Pablo. (2001). "Estadística y Control de Calidad para Laboratorios Clínicos". Provincia de San Juan. República de Argentina, Agosto.
2. Bressolle et.al. (1996). "Validation of Liquid Chromatographic and Gas Chromatographic Methods". Application to Pharmacokinetics. Journal of Chromatography B; 686 (1996) 3-10.
3. Bruns, R. E, Neto, B.B. e Scarminio, I.S. (1995). "Planejamento e Optimizacao de Experimentos". Editora da Unicamp, Campinas.
4. Calpena A.C, Escribano E., Fernández C. "Validación de los Métodos Analíticos". Farm Clin 1991;7 (9): 749-58.
5. Chacón Jorge. (1999). "Curso teórico práctico en aspectos técnicos del control de calidad interno del laboratorio de análisis". Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua, CIRA/UNAN-Managua.
6. Cortés Silva Guillermo. (1999). "Lineamiento para el Control de la Calidad Analítica". Versión 1.0. Bogotá, Octubre.
7. Custodio, R., do Andrade, J. C. e Augusto, F. "O ajuste de Curves de Calibração aos Dados Experimentais". Química Nova, 1997, 20(2): 219-1-225.
8. Delgado Gustavo. (1996). "Validación del método analítico". Nicaragua; UNAN-LEON.
9. Eisenhart, C. "Realistic evaluation of the precision and accuracy of instrument calibration systems". Paper 1.2, in: National Bureau of Standard Special Publication 300, 1969; vol.1.
10. Environmental Monitoring and Support Laboratory, U.S. EPA, Office of Research and Development. "Handbook for Analytical Quality Control in Water and Wastewater Laboratories". EPA – 600/4-79-019.
11. EPA Nacional Recommended Water Quality Criteria: 2002.
12. "Evaluación de los datos analíticos". [En línea]
<http://www.bilbo.edu.uy/doc/ecampos/analitica1/practaca2.pdf>
13. Hokanson, G. C. "A Life Cycle Approach to the Validation of Analytical Methods During Pharmaceuticals Product Development. Part I: The Initial Method Validation Process", Pharm. Techn., Sept. 1994, 18(9). P 118.
14. Huber, Walter. "Accred Qual Azor". (2003). 8: 213-217.
15. ILAC G9:1996. Guidelines for the Selection and Use of Certified Reference Materials.

16. ILAC – P10:2002. Policy on Traceability of Measurement Results.
17. Jensen Ole Bjorn. (1997). “Estimación y Expresión de la Incertidumbre de la Medición en análisis químico”. Versión 1.0.
18. Kirchmer Cliff j.”Control de Calidad en los análisis de agua”. [En línea] World Wide Wed. <http://www.cepis.ops-oms.org/eswww/proyecto/repidisc/publica>
19. Maroto Sánchez Alicia. (2002). “Incertidumbre en Métodos Analíticos de Rutina”. Tarragona.
20. Martín- Smith M, Rudd. “The importante of proper validation of the analytical methods employed in the quality control of pharmaceuticals”. Acta Pharm Jugosl 1990;40:7-19.
21. McNair Harol M. (1981). “Cromatografía de gases”. Washinton. Tercera edición.
22. Meier y Zünd. (2000). “Statistical Methods in Analytical Chemistry (SMAC)”, John Wiley and son, Inc., New York.
23. Miller J. N. Y Miller J. C. (1993). “Estadística para la Química Analítica”. Estados Unidos; Addison-Wesley Iberoamericana. Segunda edición.
24. Muralli Dharan. (1982).”Control de Calidad en los Laboratorios Clínicos”. España; editorial reverté S.A.
25. O’Haver, T.C. In “Trace Análisis – Spectroscopic Methods for Elements”; Winfordner, J. D., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 1976; Chapter 2.
26. Panizzo Lorenzo. “Guía para el aseguramiento de la calidad analítica en los laboratorios de química ambiental”. Santa fe Bogotá. Abril 1999.
27. Pimentel, M. F. e Neto, B. B. “Calibracao una Revisao para Químicos Analíticos”. Química Nova, 1996, 19(3): 268-277.
28. Pitty Tercero, Jorge. (2003). “La Confiabilidad en las Mediciones Químicas y la Incertidumbre Asociada”. XIII Congreso Científico en la UNAN-Managua.
29. “Política de la trazabilidad de las mediciones”. Oficina de Acreditación Guatemala OGA-GEC-011 (2003).
30. Prand Marcelo F. “Validación Interna del Método de Digestibilidad In Vitro de la Materia Orgánica (DIVMO) y Control Interno de la Calidad”. Septiembre 2002.
31. Rampoldi Osvaldo. (1999). “Cátedra de toxicología e Higiene Ambiental”. Plaguicida. Química Ambiental. Facultad de química.

32. Repett M. (1995). "Toxicología Avanzada". Edición díaz de Santos, S.A. España.
33. Roussen Richard. "Detection Limit and Estimate of Unceptainty of Analytical XRF results". The igakujournal, vol. 18/ N°2/ 2001.
34. Statistics-vocabulary and symbols-part 1: Probabily and general Statistical terms, Spectrachim, Acta 33B (1978).
35. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. EURACHEM Guide. Editor: H. Holcombe, LGC, Teddington: 1998.
36. "Validación de Métodos Analíticos". [En línea] World Wide Wed. Hyperlink.
<http://infoleg.mecon.gov.ar/txtnorma/dto202-2003-95.htm>
37. "Validation of Analytical Procedures: Methodology directive 75/318/EEC as amended, June 1997.
38. Williard Hobart. (1991). "Métodos Instrumentales de Análisis". Grupo editorial Iberoamericano S.A.

XI-Anexos

Anexo 11.1. Densidad Absoluta del Agua a Diferentes Temperatura

Temperatura	0.0 °C	0.1 °C	0.2 °C	0.3 °C	0.4 °C	0.5 °C	0.6 °C	0.7 °C	0.8 °C	0.9 °C
0.0	0.999840	0.999846	0.999853	0.999859	0.999865	0.999871	0.999877	0.999883	0.999888	0.999893
1.0	0.999899	0.999903	0.999908	0.999913	0.999917	0.999921	0.999925	0.999929	0.999933	0.999937
2.0	0.999940	0.999943	0.999946	0.999949	0.999952	0.999954	0.999956	0.999959	0.999961	0.999963
3.0	0.999964	0.999966	0.999967	0.999968	0.999969	0.999970	0.999971	0.999971	0.999972	0.999972
4.0	0.999972	0.999972	0.999972	0.999971	0.999971	0.999970	0.999969	0.999968	0.999967	0.999965
5.0	0.999964	0.999962	0.999960	0.999958	0.999956	0.999954	0.999951	0.999949	0.999946	0.999943
6.0	0.999940	0.999937	0.999933	0.999930	0.999926	0.999922	0.999918	0.999914	0.999910	0.999906
7.0	0.999901	0.999896	0.999892	0.999887	0.999881	0.999876	0.999871	0.999865	0.999860	0.999854
8.0	0.999848	0.999842	0.999835	0.999829	0.999822	0.999816	0.999809	0.999802	0.999795	0.999787
9.0	0.999780	0.999773	0.999765	0.999757	0.999749	0.999741	0.999733	0.999725	0.999716	0.999707
10.0	0.999699	0.999690	0.999681	0.999672	0.999662	0.999653	0.999643	0.999634	0.999624	0.999614
11.0	0.999604	0.999594	0.999583	0.999573	0.999562	0.999552	0.999541	0.999530	0.999519	0.999507
12.0	0.999496	0.999485	0.999473	0.999461	0.999449	0.999437	0.999425	0.999413	0.999401	0.999388
13.0	0.999376	0.999363	0.999350	0.999337	0.999324	0.999311	0.999297	0.999284	0.999270	0.999256
14.0	0.999243	0.999229	0.999215	0.999200	0.999186	0.999172	0.999157	0.999142	0.999128	0.999113
15.0	0.999098	0.999083	0.999067	0.999052	0.999034	0.999021	0.999005	0.998989	0.998973	0.998957
16.0	0.998941	0.998925	0.998908	0.998892	0.998875	0.998858	0.998841	0.998824	0.998807	0.998790
17.0	0.998773	0.998755	0.998738	0.998720	0.998702	0.998684	0.998666	0.998648	0.998630	0.998612
18.0	0.998593	0.998575	0.998558	0.998537	0.998519	0.998500	0.998480	0.998461	0.998442	0.998422
19.0	0.998403	0.998383	0.998354	0.998344	0.998324	0.998304	0.998284	0.998263	0.998243	0.998222
20.0	0.998202	0.998181	0.998160	0.998139	0.998118	0.998097	0.998076	0.998055	0.998033	0.998012
21.0	0.997990	0.997968	0.997947	0.997925	0.997903	0.997881	0.997858	0.997836	0.997814	0.997791
22.0	0.997768	0.997746	0.997723	0.997700	0.997677	0.997654	0.997630	0.997607	0.997584	0.997560
23.0	0.997536	0.997513	0.997489	0.997465	0.997441	0.997417	0.997392	0.997368	0.997344	0.997319
24.0	0.997294	0.997270	0.997245	0.997220	0.997195	0.997170	0.997145	0.997119	0.997094	0.997068
25.0	0.997043	0.997017	0.996991	0.996966	0.996940	0.996913	0.996887	0.996861	0.996835	0.996808
26.0	0.996782	0.996755	0.996728	0.996702	0.996675	0.996648	0.996622	0.996593	0.996566	0.996539
27.0	0.996511	0.996484	0.996456	0.996428	0.996401	0.996373	0.996345	0.996316	0.996288	0.996260
28.0	0.996232	0.996203	0.996175	0.996148	0.996117	0.996088	0.996060	0.996031	0.996001	0.995972
29.0	0.995943	0.995914	0.995884	0.995855	0.995825	0.995795	0.995765	0.995736	0.995706	0.995676
30.0	0.995645	0.995615	0.995585	0.995554	0.995524	0.995493	0.995463	0.995432	0.995401	0.995370
31.0	0.995339	0.995308	0.995277	0.995246	0.995214	0.995183	0.995151	0.995120	0.995080	0.995056
32.0	0.995024	0.994992	0.994960	0.994928	0.994896	0.994864	0.994831	0.994799	0.994766	0.994734
33.0	0.994701	0.994668	0.994635	0.994602	0.994559	0.994536	0.994503	0.994470	0.994436	0.994403
34.0	0.994369	0.994336	0.994302	0.994268	0.994234	0.994201	0.994167	0.994132	0.994098	0.994064
35.0	0.994030	0.993995	0.993961	0.993926	0.993891	0.993857	0.993822	0.993787	0.993752	0.993717
36.0	0.993682	0.993647	0.993611	0.993576	0.993541	0.993505	0.993469	0.993434	0.993398	0.993362
37.0	0.993326	0.993290	0.993254	0.993218	0.993182	0.993146	0.993109	0.993073	0.993036	0.993000
38.0	0.992963	0.992926	0.992889	0.992852	0.992815	0.992778	0.992741	0.992704	0.992667	0.992629
39.0	0.992592	0.992554	0.992517	0.992479	0.992442	0.992404	0.992366	0.992328	0.992290	0.992252

Tomado de Muralli Dharan. (1982): "Control de calidad en los laboratorios clínicos". España; editorial reverté S.A. página N° 150.

Anexo 11.2. Densidad del Aire en g/cm³

Presión barométrica mmHg	Temperatura / °C						
	22	23	24	25	26	27	28
740	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115	0.00114	0.00114	0.00113
741	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115	0.00114	0.00114	0.00113
742	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115	0.00114	0.00114	0.00113
743	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115	0.00114	0.00114
744	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115	0.00114	0.00114
745	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115	0.00114
746	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115	0.00114
747	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115	0.00114
748	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115
749	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115
749	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115	0.00115
750	0.00118	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115
751	0.00118	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115
752	0.00118	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116	0.00115
753	0.00119	0.00118	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116
754	0.00119	0.00118	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116	0.00116
755	0.00119	0.00119	0.00118	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116
756	0.00119	0.00119	0.00118	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116
757	0.00119	0.00119	0.00118	0.00118	0.00117	0.00117	0.00116
758	0.00120	0.00119	0.00119	0.00118	0.00118	0.00117	0.00117
759	0.00120	0.00119	0.00119	0.00118	0.00118	0.00117	0.00117
760	0.00120	0.00120	0.00119	0.00119	0.00118	0.00118	0.00117

Tomado de Chacón Jorge. (1999). "Curso teórico práctico en aspectos técnicos del control de calidad interno del laboratorio de análisis". Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua, CIRA/UNAN-Managua.

Anexo 11.3. Valores Críticos de t-Test Student

Valor para un intervalo de confianza	90%	95%	98%	99%
Valor crítico de /r/ para valores de P	0.1	0.05	0.02	0.01
Número de grados de libertad				
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.3	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.6
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3	3.5
8	1.86	2.31	2.9	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.1	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.7	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.4	2.68
α	1.64	1.96	2.33	2.58

Tomado de Miller J. N. Y Miller J. C. (1993). "Estadística para la química analítica". Estados Unidos; Addison-Wesley Iberoamericana. Segunda edición. Página N° 199.

Anexo 11.4. Límites de Tolerancia para el Material Volumétrico de Vidrio Clase A Establecido por ASTM.

Capacidad (ml)	Pipeta		Bureta	Balón para		Probeta
	Bulbo	Graduada		Contener	Verter	
1	0,006	0,01	.	0,010	.	.
2	0,006	0,01	.	0,015	.	.
3	0,01	.	.	0,015	.	.
4	0,01
5	0,01	0,02	0,01	0,020	.	0,1
10	0,02	0,03	0,02	0,020	0,40	0,2
15	0,03
20	0,03
25	0,03	0,05	0,03	0,03	0,05	0,3
50	0,05	.	0,05	0,05	0,1	0,5
100	0,08	.	0,10	0,08	0,15	1,0
200	.	.	.	0,10	0,2	.
250	.	.	.	0,12	.	2,0
300	0,25	.
500	.	.	.	0,20	0,3	4,0
1000	.	.	.	0,30	0,5	6,0
2000	.	.	.	0,50	1	12,0
3000	.	.	.	1,0	1,5	.
4000	.	.	.	1,0	2	29,0
5000	.	.	.	1,5	2,4	.
6000	.	.	.	2,0	.	.

Tomado de Chacón Jorge. (1999). "Curso teórico práctico en aspectos técnicos del control de calidad interno del laboratorio de análisis". Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua, CIRA/UNAN-Managua.

Anexo 11.5. Calibración de la Balanza Analítica Realizada por el Laboratorio Nacional de Metrología.



LABORATORIO NACIONAL DE METROLOGÍA



MIFIC-UNI

CERTIFICADO DE CALIBRACION DE BALANZA
Registro: RCB-507/2002

Instrumento	: Balanza electrónica
Fabricante	: Mettler
Modelo	: AE 160
Serie	: Inventario IB-07-758-002-31-12-99
Rango de medición	: (0 a 160) g
División de escala (d)	: 0,0001 g
Clase de precisión	: (I)
Carga mínima	: 0,005 g
Fecha de la medición	: 2 002-10-18
Está constituido de	: 2 páginas
Solicitado por	: CIRA - UNAN.
Sitio de Calibración	: CIRA - UNAN.
Anexos	: Informe de calibración

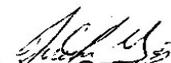
El presente documento **Certifica** que el instrumento de medición arriba detallado ha sido debidamente Calibrado de acuerdo a los procedimientos y tolerancias establecidas en la Recomendación R - 76 - 1 de la Organización Internacional de Metrología Legal (OIML).

El mismo es válido por un período de seis (6) meses a partir de la fecha de emisión, siempre que se conserve sin alteraciones, con firma y sello original; y la balanza se mantenga en un ambiente seco y libre de polvo.

Dado en la Ciudad de Managua a los 24 días del mes de Octubre del 2002.


 Ing. Hugo Torres.
 Técnico

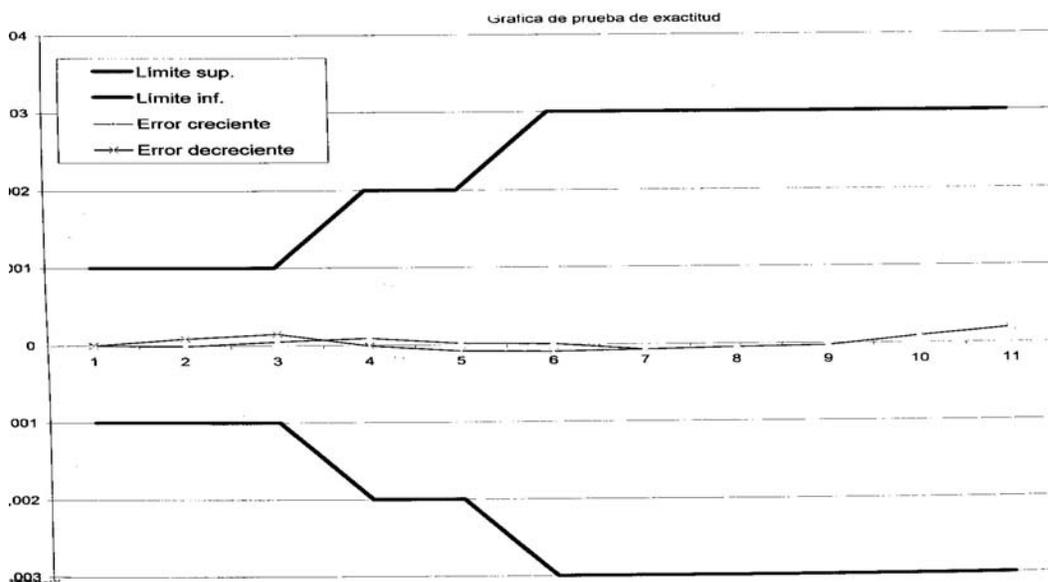



 Ing. Juan G. Pérez.
 Sub-Director

Este Certificado expresa fielmente el resultado de las mediciones realizadas. Podrá ser reproducido totalmente pero no parcialmente, excepto cuando se haya obtenido previamente permiso por escrito del Laboratorio Nacional de Metrología. Los resultados contenidos en el presente Certificado se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones. El Laboratorio no se responsabiliza de los perjuicios que puedan derivarse del uso inadecuado de los instrumentos calibrados.

Costado Sur Villa Progreso UNI-RUPAP - Managua, Nicaragua. Telefón: (505) 248 0851 lanamet@hotmail.com

Gráfico N° 5: Exactitud y precisión de la balanza analítica



Laboratorio Nacional de Metrología

1. Prueba de Exactitud

No.	Patrón usado g	Uc. del patrón usado (g)	Carga creciente			Carga decreciente		
			Carga	Indicación	Aumento	Carga	Indicación	Aumento
			g	g	g	g	g	g
1	0	0	0	0,0000		0	0,0000	
2	2,000010	0,0000095	2	2,0000		2	2,0001	
3	5,00005	0,0000145	5	5,0001		5	5,0002	
4	10,00001	0,000016	10	10,0001		10	10,0000	
5	19,99998	0,000019	20	20,0000		20	19,9999	
6	29,99999	0,000025	30	30,0000		30	29,9999	
7	49,99997	0,000017	50	49,9999		50	49,9999	
8	69,99995	0,0000255	70	69,9999		70	69,9999	
9	100,00003	0,000045	100	100,0000		100	100,0000	
10	120,00001	0,000049	120	120,0001		120	120,0001	
11	160,00001	0,000051	160	160,0002		160	160,0002	

Error = Indicación - carga + 1/2 d - aumento

Anexo 11.6. Tablas de Resultados para la Calibración del Material Volumétrico Clase A.

Pipeta de constricción de 10 μ l

Temperatura ambiente = 27 °C

Presión atmosférica = 747 mmHg

Densidad del aire = 0.00115 g/cm³

Densidad del hexano = 0.6537 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
27	26.9948	27.0009	0.0061	0.0061	0.0093
27	27.0009	27.0062	0.0053	0.0053	0.0081
27	27.0062	27.0118	0.0056	0.0056	0.0086
27	27.0118	27.0179	0.0061	0.0061	0.0093
27	27.0179	27.0239	0.006	0.0060	0.0092
Media					0.0089
Desviación estándar					0.0005
Tolerancia (\pm)					0.0007

Pipetas de constricción de 50 μ l

Temperatura ambiente = 28 °C

Presión atmosférica = 747 mmHg

Densidad del aire = 0.00114 g/cm³

Densidad del hexano = 0.6527 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
28	31.9814	32.0132	0.0318	0.0319	0.0488
28	32.0132	32.044	0.0308	0.0308	0.0473
28	32.044	32.0755	0.0315	0.0316	0.0483
28	32.1383	32.1703	0.032	0.0321	0.0491
28	32.1703	32.2023	0.032	0.0321	0.0491
Media					0.0485
Desviación estándar					0.0008
Tolerancia (\pm)					0.0010

Pipeta de constricción de 150 µl

Temperatura ambiente = 27 °C

Presión atmosférica = 747 mmHg

Densidad del aire = 0.00115 g/cm³Densidad del hexano = 0.6537 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
27	32.2967	32.3945	0.0978	0.0980	0.1496
27	33.0787	33.1763	0.0976	0.0978	0.1493
27	32.5900	32.6873	0.0973	0.0975	0.1489
27	32.6873	32.7844	0.0971	0.0973	0.1486
27	32.8827	32.9807	0.098	0.0982	0.1500
Media					0.1493
Desviación estándar					0.0006
Tolerancia (±)					0.0007

Pipeta de constricción de 200 µl

Presión atmosférica = 746 mmHg

Densidad del aire = 0.00115 g/cm³Densidad del hexano = 0.6546 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
26	14.3804	14.511	0.1306	0.1308	0.1998
26	14.656	14.7859	0.1299	0.1301	0.1988
26	14.6383	14.7688	0.1305	0.1307	0.1997
26	14.6741	14.8046	0.1305	0.1307	0.1997
26	14.6383	14.769	0.1307	0.1309	0.2000
Media					0.1996
Desviación estándar					0.0005
Tolerancia (±)					0.0006

Pipeta de constricción de 250 μ l

Temperatura ambiente = 27 °C

Presión atmosférica = 746 mmHg

Densidad del aire = 0.00115 g/cm³

Densidad del hexano = 0.6546 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
27	14.6162	14.7794	0.1632	0.1635	0.2497
27	14.3888	14.552	0.1632	0.1635	0.2497
27	14.3803	14.5434	0.1631	0.1634	0.2496
27	14.6557	14.8178	0.1621	0.1624	0.2480
27	14.6331	14.7963	0.1632	0.1635	0.2497
Media					0.2493
Desviación estándar					0.0007
Tolerancia (\pm)					0.0009

Pipetas de constricción de 500 μ l

Temperatura ambiente = 27 °C

Presión atmosférica = 746 mmHg

Densidad del aire = 0.00115 g/cm³

Densidad del hexano = 0.6546 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
27	15.0386	15.3702	0.3316	0.3321	0.5074
27	14.5517	14.8827	0.331	0.3315	0.5065
27	14.6159	14.9462	0.3303	0.3308	0.5054
27	14.6332	14.9635	0.3303	0.3308	0.5054
27	14.6683	14.9985	0.3302	0.3307	0.5052
Media					0.5060
Desviación estándar					0.0009
Tolerancia (\pm)					0.0012

Pipetas de constricción de 750 μ l

Temperatura ambiente = 28 °C

Presión atmosférica = 747 mmHg

Densidad del aire = 0.00114 g/cm³

Densidad del hexano = 0.6527 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
28	29.5062	30.0011	0.4949	0.4957	0.7595
28	30.0011	30.4962	0.4951	0.4959	0.7598
28	30.4962	30.9912	0.495	0.4958	0.7596
28	30.9912	31.4858	0.4946	0.4954	0.7590
28	31.4858	31.9801	0.4943	0.4951	0.7585
Media					0.7593
Desviación estándar					0.0005
Tolerancia (\pm)					0.0006

Pipeta de constricción de 1000 μ l

Temperatura ambiente = 27 °C

Presión atmosférica = 746 mmHg

Densidad del aire = 0.00115 g/cm³

Densidad del hexano = 0.6546 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
27	14.6385	15.3004	0.6619	0.6630	1.0128
27	14.6692	15.33	0.6608	0.6619	1.0111
27	15.0279	15.6891	0.6612	0.6623	1.0117
27	14.6276	15.2863	0.6587	0.6598	1.0079
27	14.6843	15.3457	0.6614	0.6625	1.0120
Media					1.0111
Desviación estándar					0.0019
Tolerancia (\pm)					0.0024

Pipeta volumétrica de 1 ml

Temperatura ambiente = 25 °C

Presión atmosférica = 745 mmHg

Densidad del aire = 0.00116 g/cm³

Densidad del hexano = 0.6546 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
26	6.9875	7.6499	0.6624	0.6635	1.0136
26	6.9875	7.6386	0.6511	0.6522	0.9963
26	6.9875	7.6384	0.6509	0.6520	0.9960
26	6.9875	7.644	0.6565	0.6576	1.0045
26	6.9875	7.6428	0.6553	0.6564	1.0027
Media					1.0026
Desviación estándar					0.0072
Tolerancia (±)					0.0090

Pipeta volumétrica de 5 ml

Temperatura ambiente = 28 °C

Presión atmosférica = 745 mmHg

Densidad del aire = 0.00114 g/cm³

Densidad del agua = 0.996345 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
27.6	78.8794	83.8507	4.9713	4.9763	4.9945
27.6	83.8507	88.8323	4.9816	4.9866	5.0049
27.6	88.8323	93.8154	4.9831	4.9881	5.0064
27.6	93.8154	98.7882	4.9728	4.9778	4.9960
27.6	98.7882	103.7731	4.9849	4.9899	5.0082
Media					5.0020
Desviación estándar					0.0063
Tolerancia (±)					0.0078

Pipeta volumétrica de 6 ml

Temperatura ambiente = 27 °C

Presión atmosférica = 745 mmHg

Densidad del aire = 0.00115 g/cm³

Densidad del agua = 0.996345 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido
27.6	114.7145	120.683	5.9685	5.9745	5.9964
27.6	120.683	126.6594	5.9764	5.9824	6.0044
27.6	126.6594	132.6052	5.9458	5.9518	5.9736
27.6	132.6052	138.575	5.9698	5.9758	5.9978
27.6	144.5494	150.4671	5.9177	5.9237	5.9454
Media					5.9835
Desviación estándar					0.0243
Tolerancia					0.0302

Balón volumétrico de 1 ml

Temperatura ambiente = 28 °C

Presión atmosférica = 748 mmHg

Densidad del aire = 0.00115 g/cm³

Densidad del agua = 0.996232 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
28	6.9593	7.9547	0.9954	0.9964	1.0002
28	6.9593	7.9539	0.9946	0.9956	0.9994
28	6.9593	7.9507	0.9914	0.9924	0.9962
28	6.9593	7.9546	0.9953	0.9963	1.0001
28	6.9593	7.9630	1.0037	1.0047	1.0085
Media					1.0009
Desviación estándar					0.0046
Tolerancia (±)					0.0057

Balón volumétrico de 5 ml

Temperatura ambiente = 28 °C

Presión atmosférica = 747 mmHg

Densidad del aire = 0.00115 g/cm³Densidad del hexano = 0.6527 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
28	15.0189	18.3003	3.2814	3.2867	5.0356
28	15.0189	18.3006	3.2817	3.2870	5.0360
28	15.0189	18.2993	3.2804	3.2857	5.0340
28	15.0189	18.3036	3.2847	3.2900	5.0406
28	15.0189	18.3009	3.282	3.2873	5.0365
Media					5.0365
Desviación estándar					0.0025
Tolerancia					0.0031

Balón volumétrico de 100 ml

Temperatura ambiente = 28 °C

Presión atmosférica = 745 mmHg

Densidad del aire = 0.00114 g/cm³Densidad del agua = 0.996782 g/cm³

Temperatura /°C	Masa inicial /g	Masa final /g	Masa vertida (aparente)/g	Masa vertida (al vacío)/g	Volumen vertido /ml
26	60.0088	159.6573	99.6485	99.7483	100.0703
26	60.0088	159.648	99.6392	99.7390	100.0717
26	60.0088	159.6420	99.6332	99.7330	100.0657
26	60.0088	159.6397	99.6309	99.7306	100.0634
26	60.0088	159.6335	99.6247	99.7244	100.0571
Media					100.0656
Desviación estándar					0.0058
Tolerancia (±)					0.0072

Anexo 11.7. Tablas de las Concentraciones Promedio para la Curva de Calibración de cada analito

▪ Media de las tres réplicas

Analitos	Concentraciones ($\mu\text{g.l}^{-1}$)								
	0.25	0.5	0.75	1	1.5	2	2.5	5	10
α - BHC	8383	18613	29455	38994	74765	73743	95865	184485	349174
	7990	18196	30121	37780	55175	74194	89839	184325	341600
	8384	19670	28306	36993	55133	72864	95510	181779	344959
Media	8252	18826	29294	37922	61691	73600	93738	183530	345244
SD	227.41	760.01	918.42	1008.33	11322.22	676.16	3381.36	1518.52	3794.80
%RSD	2.76	4.04	3.14	2.66	18.35	0.92	3.61	0.83	1.10
HCB	8284	19115	27956	37692	56953	71618	92300	174295	323537
	7925	18126	29233	37465	55291	71242	91210	174077	319049
	8575	18817	27094	36426	54180	70759	90609	167295	322086
Media	8261	18686	28094	37194	55474	71206	91373	171889	321557
SD	325.85	507.35	1076.22	674.82	1395.59	430.63	856.93	3979.88	2290.17
%RSD	3.94	2.72	3.83	1.81	2.52	0.60	0.94	2.32	0.71
β -BHC			14341	19513	30398	37098	48642	93909	178362
			14887	18976	27666	37556	48520	94566	176488
			14412	17710	27835	35952	46269	89952	175005
Media			14546	18733	28633	36868	47810	92809	176618
SD			297.15	925.46	1531.00	826.43	1336.07	2495.66	1682.31
%RSD			2.04	4.94	5.35	2.24	2.79	2.69	0.95
Líndano	10369	21183	30724	40017	61371	75431	97979	188033	353051
	10202	20191	30304	39369	55455	75789	97546	187859	347752
	8982	19522	29209	37537	55700	72541	93622	178952	343115
Media	9851	20298	30079	38974	57508	74587	96382	184948	347973
SD	757.08	835.69	782.44	1286.24	3347.12	1781.08	2400.47	5193.42	4971.92
%RSD	7.69	4.12	2.60	3.30	5.82	2.39	2.49	2.81	1.43
δ -BHC	12159	22692	36052	47625	77494	93665	122645	239150	455207
	10768	22637	35454	45880	69519	92934	120554	242776	447726
	10991	22430	33896	44600	66888	91041	111814	228367	442114
Media	11306	22586	35134	46035	71300	92547	118337	236764	448349
SD	747.37	138.15	1112.77	1518.18	5522.75	1354.13	5745.30	7494.97	6568.43
%RSD	6.61	0.61	3.17	3.30	7.75	1.46	4.86	3.17	1.47
Heptacloro	20282	31873	42865	49761	72379	82990	107332	189061	333645
	21919	30932	40679	52967	65594	84795	107123	186133	329757
	20934	31139	40702	49389	66026	82123	100776	179761	325355
Media	21045	31314	41415	50706	68000	83302	105077	184985	329586
SD	824.39	494.77	1255.35	1967.31	3798.89	1363.44	3726.24	4755.37	4147.91
%RSD	3.92	1.58	3.03	3.88	5.59	1.64	3.55	2.57	1.26
Aldrín	11037	22254	33263	41687	66074	79363	102915	194685	360052
	11083	21065	32132	41425	60290	79852	102701	195608	354766
	10147	20243	30793	39977	60207	77238	99332	187249	353538
Media	10755	21187	32063	41029	62190	78817	101649	192514	356118
SD	527.76	1011.07	1236.44	921.11	3363.32	1389.42	2010.01	4582.75	3461.16
%RSD	4.91	4.77	3.86	2.24	5.41	1.76	1.98	2.38	0.97

Los espacios en blanco significan que los plaguicidas clorados que no fueron detectados a la concentración que se determina en la tabla.

Analitos	Concentraciones ($\mu\text{g.l}^{-1}$)								
	0.25	0.5	0.75	1	1.5	2	2.5	5	10
Heptacl-epóx.	9731	17699	26972	33700	53925	65617	84325	159864	291916
	8982	16996	26964	34656	49556	65935	84408	159653	289945
	7969	16692	26305	33016	49494	62939	81206	151694	284735
Media	8894	17129	26747	33791	50991	64830	83313	157070	288865
SD	884.32	516.23	382.80	823.49	2540.82	1645.64	1825.33	4657.37	3710.25
%RSD	9.94	3.01	1.43	2.44	4.98	2.54	2.19	2.97	1.28
α -Endosulfa	9526	18552	27077	35710	53953	67645	89118	165875	305233
	8738	18096	28684	36330	52870	69188	87907	166950	302512
	8544	17448	27236	34250	50937	65939	84241	155564	297346
Media	8936	18032	27666	35430	52586	67590	87088	162796	301697
SD	519.99	554.51	885.48	1067.90	1527.88	1624.93	2539.48	6286.53	4006.22
%RSD	5.82	3.08	3.20	3.01	2.91	2.40	2.92	3.86	1.33
Dieldrín	10676	20029	30712	38132	60157	72206	96375	175787	326353
	9469	18579	30442	38278	55251	73189	92641	178068	322648
	9075	18998	28662	35358	54280	68566	89641	161033	316322
Media	9740	19202	29939	37256	56562	71320	92885	171629	321774
SD	834.19	746.15	1113.66	1645.20	3150.24	2435.43	3373.92	9247.41	5072.21
%RSD	8.56	3.89	3.72	4.42	5.57	3.41	3.63	5.39	1.58
PP-DDE	11805	20672	30825	38166	59497	70416	93411	167792	318843
	11250	19547	29746	37341	54037	71209	88217	171211	311235
	9981	19479	28889	35229	52750	66730	86604	152175	308608
Media	11012	19899	29820	36912	55428	69451	89411	163726	312895
SD	935.00	669.72	970.10	1514.98	3582.13	2390.15	3556.75	10148.48	5315.87
%RSD	8.49	3.37	3.25	4.10	6.46	3.44	3.98	6.20	1.70
Endrín	9973	18892	29829	36404	57099	68764	94115	173099	318475
	9470	19112	28947	35341	52845	69422	87220	167502	299823
	8381	16691	26731	32165	49024	61670	79449	145106	288422
Media	9275	18232	28502	34636	52989	66618	86928	161902	302240
SD	813.72	1339.07	1596.15	2205.61	4039.69	4298.41	7337.36	14812.81	15171.82
%RSD	8.77	7.34	5.60	6.37	7.62	6.45	8.44	9.15	5.02
β -Endosulfano	12779	20523	26412	39544	49253	67608	119959	228383	
	13588	19820	24367	35781	49497	60506	117314	210564	
	11986	19411	22461	35312	44457	57835	100176	208356	
Media	12784	19918	24413	36879	47735	61983	112483	215768	
SD	801.02	562.48	1975.91	2319.84	2841.74	5051.21	10739.91	10980.96	
%RSD	6.27	2.82	8.09	6.29	5.95	8.15	9.55	5.09	
PP-DDD	12966	23732	38817	47593	76173	90186	125492	217137	406147
	13650	24757	36953	45412	67165	87734	108248	208423	368521
	12408	22685	33479	42340	62281	80835	105421	178355	364498
Media	13008	23725	36416	45115	68539	86252	113054	201305	379722
SD	622.06	1036.02	2709.44	2639.09	7047.23	4848.81	10864.26	20347.24	22972.83
%RSD	4.78	4.37	7.44	5.85	10.28	5.62	9.61	10.11	6.05
PP-DDT	37677	42356	49873	67224	75668	98981	162637	288230	
	26243	33225	41155	45055	62833	74747	84316	146199	248202
	22276	28923	41142	42080	54229	64325	78087	123900	241902
Media	24259	33275	41551	45669	61428	71580	87128	144245	259444
SD	2805.45	4377.21	697.47	3932.92	6610.40	6299.74	10727.08	19442.52	25127.34
%RSD	11.56	13.15	1.68	8.61	10.76	8.80	12.31	13.48	9.69

Anexo 11.8. Tablas del Tratamiento Estadístico de las Curvas de Calibración para los 14 Plaguicidas Utilizando el Método de Meier y Zünd.

Plag. Clorados	N° Estándar	Abcisas X (i) [µg/L]	Ordenadas Y (i)	XY	X ²	Y ²
α -BHC	1	0.25	8252	2063.02	0.06	68096879
	2	0.5	18826	9413.08	0.25	354424551
	3	0.75	29294	21970.38	0.56	858128671
	4	1	37922	37922.00	1.00	1438078084
	5	1.5	61691	92536.13	2.25	3805748636
	6	2	73600	147200.33	4.00	5416984533
	7	2.5	93738	234343.96	6.25	8786734529
	8	5	183530	917647.50	25.00	33683077370
	9	10	345244	3452440.83	100.00	1.19193E+11
	Σ	23.50	852096	4915537.229	139.38	1.73605E+11
HCB	1	0.25	8261	2065.29	0.06	68246874.69
	2	0.5	18686	9343.00	0.25	349166596
	3	0.75	28094	21070.63	0.56	789282200.7
	4	1	37194	37194.17	1.00	1383406034
	5	1.5	55474	83211.25	2.25	3077383167
	6	2	71206	142412.00	4.00	5070294436
	7	2.5	91373	228432.08	6.25	8348994671
	8	5	171889	859444.17	25.00	29545771025
	9	10	321557	3215571.67	100.00	1.03399E+11
	Σ	23.50	803734	4598744.25	139.38	1.52032E+11
	□					
β-BHC	1	1.125	14546	16364.63	1.27	211595813.44
	2	1.5	18733	28099.00	2.25	350912800.44
	3	2.25	28633	64423.88	5.06	819839144.69
	4	3	36868	110605.00	9.00	1359274002.78
	5	3.75	47810	179288.13	14.06	2285812036.69
	6	7.5	92809	696065.00	56.25	8613448608.44
	7	15	176618	2649272.50	225.00	31193976796.69
	Σ	34.13	416017	3744118.13	312.89	44834859203.19

x_i: concentración de plaguicidas clorados.

y_i: áreas para la concentración reportada por el cromatógrafo de gas.

$$\text{Promedio de X: } \bar{x} = \frac{\sum x}{n}; \quad \text{Promedio de y: } \bar{y} = \frac{\sum y}{n}$$

Plag. Clorados	N° Estándar	Abcisas X (i) [µg/L]	Ordenadas Y (i)	XY	X ²	Y ²
LINDANO	1	0.25	9851	2462.71	0.06	97038917.36
	2	0.5	20298	10149.17	0.25	412022336.11
	3	0.75	30079	22559.13	0.56	904736214.69
	4	1	38974	38973.83	1.00	1518959684.69
	5	1.5	57508	86262.25	2.25	3307189233.36
	6	2	74587	149173.33	4.00	5563170844.44
	7	2.5	96382	240955.00	6.25	9289489924.00
	8	5	184948	924740.00	25.00	34205762704.00
	9	10	347973	3479725.00	100.00	1.21085E+11
	Σ	23.50	860599	4955000.42	139.38	1.76383E+11
δ-BHC	1	0.375	11306	4239.63	0.14	127818098.78
	2	0.75	22586	16939.75	0.56	510142453.44
	3	1.125	35134	39525.38	1.27	1234374533.44
	4	1.5	46035	69052.25	2.25	2119205880.03
	5	2.25	71300	160425.00	5.06	5083690000.00
	6	3	92547	277639.50	9.00	8564854662.25
	7	3.75	118337	443765.00	14.06	14003724460.44
	8	7.5	236764	1775730.00	56.25	56057191696.00
	9	15	448349	6725232.50	225.00	2.01017E+11
	Σ	35.25	1082357	9512549.00	313.59	2.88718E+11
HEPTACLORO	1	0.25	21045	5261.17	0.06	442877995.11
	2	0.5	31314	15657.17	0.25	980587472.11
	3	0.75	41415	31061.25	0.56	1715202225.00
	4	1	50706	50705.50	1.00	2571047730.25
	5	1.5	68000	101999.25	2.25	4623932000.25
	6	2	83302	166604.67	4.00	6939278738.78
	7	2.5	105077	262692.50	6.25	11041175929.00
	8	5	184985	924924.17	25.00	34219388563.36
	9	10	329586	3295855.00	100.00	1.08627E+11
	Σ	23.50	915428	4854760.67	139.38	1.71116E+11

x_i: concentración de plaguicidas clorados.

y_i: áreas para la concentración reportada por el cromatógrafo de gas.

$$\text{Promedio de X: } \bar{x} = \frac{\sum x}{n}; \quad \text{Promedio de y: } \bar{y} = \frac{\sum y}{n}$$

Plag. Clorados	N° Estándar	Abcisas X (i) [µg/L]	Ordenadas Y (i)	XY	X ²	Y ²
ALDRIN	1	0.25	10755	2688.83	0.06	115677195.11
	2	0.5	21187	10593.67	0.25	448903093.78
	3	0.75	32063	24046.88	0.56	1028003906.25
	4	1	41029	41029.33	1.00	1683406193.78
	5	1.5	62190	93285.25	2.25	3867616830.03
	6	2	78817	157634.67	4.00	6212172033.78
	7	2.5	101649	254122.92	6.25	10332553084.03
	8	5	192514	962569.17	25.00	37061576024.69
	9	10	356118	3561183.33	100.00	1.2682E+11
	Σ	23.50	896323	5107154.04	139.38	187570175697.56
HEPTCL-EPOX	1	0.25	8894	2223.42	0.06	79097306.78
	2	0.5	17129	8564.42	0.25	293396931.36
	3	0.75	26747	20059.88	0.56	715375262.25
	4	1	33791	33790.50	1.00	1141797890.25
	5	1.5	50991	76487.00	2.25	2600116075.11
	6	2	64830	129659.67	4.00	4202907290.03
	7	2.5	83313	208281.67	6.25	6941000427.11
	8	5	157070	785350.00	25.00	24670984900.00
	9	10	288865	2888653.33	100.00	83443180801.78
	Σ	23.50	731628	4153069.88	139.38	1.24088E+11
α-ENDOS	1	0.25	8936	2233.92	0.06	79846138.78
	2	0.5	18032	9015.83	0.25	325141002.78
	3	0.75	27666	20749.25	0.56	765389112.11
	4	1	35430	35429.50	1.00	1255249470.25
	5	1.5	52586	78879.50	2.25	2765322453.44
	6	2	67590	135180.67	4.00	4568453160.11
	7	2.5	87088	217720.83	6.25	7584377802.78
	8	5	162796	813980.00	25.00	26502537616.00
	9	10	301697	3016966.67	100.00	91020878677.78
	Σ	23.50	761820	4330156.17	139.38	1.34867E+11

x_i: concentración de plaguicidas clorados.

y_i: áreas para la concentración reportada por el cromatógrafo de gas.

$$\text{Promedio de X: } \bar{x} = \frac{\sum x}{n}; \quad \text{Promedio de y: } \bar{y} = \frac{\sum y}{n}$$

Plag. Clorados	N° Estándar	Abcisas X (i) [µg/L]	Ordenadas Y (i)	XY	X ²	Y ²
DIELDRIN	1	0.25	9740	2435.00	0.06	94867600.00
	2	0.5	19202	9600.83	0.25	368704002.78
	3	0.75	29939	22453.88	0.56	896313782.25
	4	1	37256	37255.83	1.00	1387997117.36
	5	1.5	56562	84843.50	2.25	3199297552.11
	6	2	71320	142639.67	4.00	5086518626.69
	7	2.5	92885	232213.33	6.25	8627685148.44
	8	5	171629	858145.00	25.00	29456513641.00
	9	10	321774	3217741.67	100.00	1.03539E+11
		Σ	23.50	810306	4607328.71	139.38
PP-DDE	1	0.25	11012	2753.00	0.06	121264144.00
	2	0.5	19899	9949.58	0.25	395976834.03
	3	0.75	29820	22364.75	0.56	889212520.11
	4	1	36912	36911.67	1.00	1362471136.11
	5	1.5	55428	83141.25	2.25	3072207756.25
	6	2	69451	138902.33	4.00	4823464551.36
	7	2.5	89411	223526.25	6.25	7994237510.25
	8	5	163726	818627.50	25.00	26806039350.25
	9	10	312895	3128951.67	100.00	97903385323
		Σ	23.50	788552	4465128.00	139.38
ENDRIN	1	0.25	9275	2318.63	0.06	86016350.25
	2	0.5	18232	9115.75	0.25	332387592.25
	3	0.75	28502	21376.38	0.56	812354503.36
	4	1	34636	34636.33	1.00	1199675586.78
	5	1.5	52989	79483.50	2.25	2807834121.00
	6	2	66618	133236.67	4.00	4438002336.11
	7	2.5	86928	217318.75	6.25	7556390256.25
	8	5	161902	809509.17	25.00	26212203636.69
	9	10	302240	3022398.33	100.00	91348916853
		Σ	23.50	761320	4329393.50	139.38

x_i: concentración de plaguicidas clorados.

y_i: áreas para la concentración reportada por el cromatógrafo de gas.

$$\text{Promedio de X: } \bar{x} = \frac{\sum x}{n}; \quad \text{Promedio de y: } \bar{y} = \frac{\sum y}{n}$$

Plag. Clorados	N° Estándar	Abcisas X (i) [µg/L]	Ordenadas Y (i)	XY	X ²	Y ²
β-ENDOS	1	0.5	12784	6392.08	0.25	163434917.36
	2	0.75	19918	14938.38	0.56	396720084.69
	3	1	24413	24412.83	1.00	595986431.36
	4	1.5	36879	55318.50	2.25	1360060641.00
	5	2	47735	95470.67	4.00	2278662048.44
	6	2.5	61983	154957.08	6.25	3841871628.03
	7	5	112483	562415.00	25.00	12652425289.00
	8	10	215768	2157675.00	100.00	46555614056.25
	Σ	23.25	531962	3071579.542	139.3125	67844775096
PP-DDD	1	0.5	13008	6503.75	0.25	169195056.25
	2	1	23725	23724.50	1.00	562851900.25
	3	1.5	36416	54624.25	2.25	1326137194.69
	4	2	45115	90229.33	4.00	2035333148.44
	5	3	68539	205618.00	9.00	4697640213.78
	6	4	86252	345006.00	16.00	7439321252.25
	7	5	113054	565268.33	25.00	12781131546.78
	8	10	201305	2013045.00	100.00	40523501720.25
	9	20	379722	7594433.33	400.00	1.44189E+11
	Σ	47.00	967133	10898452.50	557.50	2.13724E+11
PP-DDT	1	1	33275	33274.50	1.00	1107192350.25
	2	1.5	41551	62326.00	2.25	1726457900.44
	3	2	45669	91338.00	4.00	2085657561.00
	4	3	61428	184285.00	9.00	3773440136.11
	5	4	71580	286319.33	16.00	5123672540.03
	6	5	87128	435637.50	25.00	7591201256.25
	7	10	144245	1442451.67	100.00	20806668106.69
	8	20	259444	5188886.67	400.00	67311362098.78
	Σ	46.50	744319	7724518.667	557.25	1.09526E+11

x_i: concentración de plaguicidas clorados.

y_i: áreas para la concentración reportada por el cromatógrafo de gas.

$$\text{Promedio de X: } \bar{x} = \frac{\sum x}{n}; \quad \text{Promedio de y: } \bar{y} = \frac{\sum y}{n}$$

Plaguicidas	Promedio de X _i	Promedio de Y _i	Sxx	Syy	Sxy	Pendiente (b)
α -BHC	2.61	94677.35	78.01	92930541748	2690619.46	34488.98
HCB	2.61	89303.83	78.01	80254984607	2500104.17	32046.91
β-BHC	4.88	59431.02	146.53	20110533066	1716034.44	11711.05
Lindano	2.61	95622.13	78.01	94090905541	2707880.37	34710.23
δ-BHC	3.92	120261.91	175.53	1.58551E+11	5273316.76	30042.04
Heptacloro	2.61	101714.30	78.01	78047909825	2464474.70	31590.20
Aldrín	2.61	99591.48	78.01	98304007044	2766754.23	35464.89
Heptacloro-epóx	2.61	81292.07	78.01	64612245119	2242706.13	28747.52
α-Endosulfano	2.61	84646.69	78.01	70381643618	2340959.06	30006.95
Dieldrín	2.61	90034.07	78.01	79701301355	2491527.97	31936.98
p,p'-DDE	2.61	87616.93	78.01	74277727747	2406130.24	30842.33
Endrín	2.61	84591.19	78.01	70392763737	2341500.65	30013.89
β-Endosulfano	2.91	66495.31	71.74	32471762420	1525563.53	21264.52
p,p'-DDD	5.22	107459.28	312.06	1.09796E+11	5847866.44	18739.82
p,p'-DDT	5.81	93039.92	286.97	40274243203	3398162.54	11841.58

Plaguicidas	Intercepto (a)	Coefficiente de correlación (r)	Coefficiente de determinación (r ²)
α -BHC	4622.79	0.999279737	0.998559992
HCB	5625.79	0.999162515	0.99832573
β-BHC	2339.67	0.999652556	0.999305232
Lindano	4989.85	0.999469823	0.998939928
δ-BHC	2597.25	0.999589482	0.999179132
Heptacloro	19228.76	0.998752231	0.99750602
Aldrín	6988.71	0.999077108	0.998155067
Heptacloro-epóx	6229.10	0.99891605	0.997833275
α-Endosulfano	6295.20	0.999029134	0.99805921
Dieldrín	6643.07	0.99918774	0.998376139
p,p'-DDE	7084.17	0.99954848	0.999097163
Endrín	6221.57	0.999181329	0.998363329
β-Endosulfano	4695.29	0.99951671	0.999033654
p,p'-DDD	9595.75	0.999051448	0.998103796
p,p'-DDT	24210.75	0.999569857	0.999139899

$$a = \bar{y} - \left(\bar{b} \cdot \bar{x} \right) ; \quad r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{(S_{xx} \cdot S_{yy})}}$$

Desviación Estándar de Y (S_y)

Plaguicidas	Syy	b ²	Sxx	(Syy-b ² Sxx)/n-2	Sy
α -BHC	92930617398	1189490888	78.01	19115350.36	4372.11
HCB	80254842164	1027002895	78.01	19193206.45	4381.01
β-BHC	20110603934	137149124.4	146.53	2794258.91	1671.60
Lindano	94091090764	1204802564	78.01	14251054.43	3775.06
δ-BHC	1.58551E+11	902523653.8	175.53	18595067.31	4312.20
Heptacloro	78047794661	997939528	78.01	27807315.12	5273.26
Aldrín	98303924851	1257757651	78.01	25908461.96	5090.04
Heptacloro-epóx	64612457198	826422753.4	78.01	20000620.22	4472.21
α-Endosulfano	70381700296	900417751.9	78.01	19515692.56	4417.66
Dieldrín	79701518216	1019973413	78.01	18489384.28	4299.93
p,p'-DDE	74277780240	951250180.7	78.01	9579191.18	3095.03
Endrín	70392550246	900831133.6	78.01	16458611.90	4056.92
β-Endosulfano	32471798847	452180537.2	71.74	5229660.53	2286.85
p,p'-DDD	1.09796E+11	351180613.8	312.06	29742146.45	5453.64
p,p'-DDT	40274270603	140223044	286.97	5773155.391	2402.74

Desviación Estándar de la pendiente S(b)

Plaguicidas	Sy	Sxx	S(b)
α -BHC	4372.11	78.01	495.00
HCB	4381.01	78.01	496.01
β-BHC	1671.60	146.53	138.09
Lindano	3775.06	78.01	427.40
δ-BHC	4312.20	175.53	325.48
Heptacloro	5273.26	78.01	597.03
Aldrín	5090.04	78.01	576.28
Heptacloro-epóx	4472.21	78.01	506.33
α-Endosulfano	4417.66	78.01	500.16
Dieldrín	4299.93	78.01	486.83
p,p'-DDE	3095.03	78.01	350.41
Endrín	4056.92	78.01	459.32
β-Endosulfano	2286.85	71.74	269.99
p,p'-DDD	5453.64	312.06	308.72
p,p'-DDT	2402.74	286.97	141.84

$$S_b = \frac{S_y}{\sqrt{S_{xx}}}$$

Desviación estándar del intercepto $S_{(a)}$

Plaguicidas	S_y	ΣX^2	n.Sxx	$\Sigma X^2 / (n.Sxx)$	$S(a)$
α -BHC	4372.11	139.38	702.13	0.20	1947.94
HCB	4381.01	139.38	702.13	0.20	1951.91
β -BHC	1671.60	312.89	1025.72	0.31	923.24
Lindano	3775.06	139.38	702.13	0.20	1681.93
δ -BHC	4312.20	313.59	1579.78	0.20	1921.25
Heptacloro	5273.26	139.38	702.13	0.20	2349.44
Aldrín	5090.04	139.38	702.13	0.20	2267.81
Heptacloro-epóx	4472.21	139.38	702.13	0.20	1992.54
α -Endosulfano	4417.66	139.38	702.13	0.20	1968.24
Dieldrín	4299.93	139.38	702.13	0.20	1915.78
p,p'-DDE	3095.03	139.38	702.13	0.20	1378.95
ENDRIN	4056.92	139.38	702.13	0.20	1807.51
β -Endosulfano	2286.85	139.31	573.94	0.24	1126.68
p,p'-DDD	5453.64	557.50	2808.50	0.20	2429.80
p,p'-DDT	2402.74	557.25	2295.75	0.24	1183.78

$$S_{(a)} = S_y \cdot \sqrt{\frac{\Sigma x^2}{(n \cdot S_{xx})}}$$

Ecuación de la Recta

Plaguicidas	N° Estándar	X	Y	X ₀	Y ₀
α -BHC	1	0.25	8252	0.11	13244.65
	2	0.5	18826	0.41	21866.90
	3	0.75	29293	0.72	30489.15
	4	1	37922	0.97	39111.39
	5	1.5	61690	1.65	56355.89
	6	2	73600	2.00	73600.39
	7	2.5	93737	2.58	90844.89
	8	5	183529	5.19	177067.38
	9	10	345244	9.88	349512.36
HCB	1	0.25	8261	0.08	13637.30
	2	0.5	18686	0.41	21649.02
	3	0.75	28094	0.70	29660.74
	4	1	37194	0.99	37672.46
	5	1.5	55474	1.56	53695.90
	6	2	71206	2.05	69719.35
	7	2.5	91372	2.68	85742.79
	8	5	171888	5.19	165860.01
	9	10	321557	9.86	326094.43
β-BHC	1	1.125	14546	1.04	15514.06
	2	1.5	18732	1.40	19905.72
	3	2.25	28632	2.25	28689.02
	4	3	36868	2.95	37472.32
	5	3.75	47810	3.88	46255.62
	6	7.5	92808	7.73	90172.13
	7	15	176618	14.88	178005.14
LINDANO	1	0.25	9850	0.14	13666.87
	2	0.5	20298	0.44	22344.44
	3	0.75	30078	0.72	31022.00
	4	1	38973	0.98	39699.57
	5	1.5	57508	1.51	57054.70
	6	2	74586	2.01	74409.84
	7	2.5	96382	2.63	91764.97
	8	5	184948	5.18	178540.64
	9	10	347972	9.88	352091.97

$$y_0 = a + bx;$$

$$x_0 = \frac{(y - a)}{b}$$

Plaguicidas	N° Estándar	X	Y	X ₀	Y ₀
δ-BHC	1	0.375	11305	0.29	13862.58
	2	0.75	22586	0.67	25128.34
	3	1.125	35133	1.08	36394.11
	4	1.5	46034	1.45	47659.87
	5	2.25	71300	2.29	70191.39
	6	3	92546	2.99	92722.92
	7	3.75	118337	3.85	115254.44
	8	7.5	236764	7.79	227912.06
	9	15	448348	14.84	453227.29
HEPTACLORO	1	0.25	21044	0.06	27125.96
	2	0.5	31314	0.38	35023.51
	3	0.75	41415	0.70	42921.05
	4	1	50705	1.00	50818.60
	5	1.5	67999	1.54	66613.69
	6	2	83302	2.03	82408.78
	7	2.5	105077	2.72	98203.87
	8	5	184984	5.25	177179.32
	9	10	329585	9.82	335130.23
ALDRIN	1	0.25	10755	0.11	15854.59
	2	0.5	21187	0.40	24720.81
	3	0.75	32062	0.71	33587.03
	4	1	41029	0.96	42453.25
	5	1.5	62190	1.56	60185.69
	6	2	78817	2.03	77918.13
	7	2.5	101649	2.67	95650.57
	8	5	192513	5.23	184312.77
	9	10	356118	9.84	361637.16
HEPTCL-EPOX	1	0.25	8893	0.09	13415.35
	2	0.5	17128	0.38	20602.24
	3	0.75	26746	0.71	27789.13
	4	1	33790	0.96	34976.03
	5	1.5	50991	1.56	49349.81
	6	2	64829	2.04	63723.60
	7	2.5	83312	2.68	78097.38
	8	5	157070	5.25	149966.30
	9	10	288865	9.83	293704.15

Plaguicidas	N° Estándar	X	Y	X ₀	Y ₀
α-ENDOS	1	0.25	8935	0.09	13796.45
	2	0.5	18031	0.39	21298.19
	3	0.75	27665	0.71	28799.93
	4	1	35429	0.97	36301.67
	5	1.5	52586	1.54	51305.15
	6	2	67590	2.04	66308.63
	7	2.5	87088	2.69	81312.12
	8	5	162796	5.22	156329.52
	9	10	301696	9.84	306364.33
DIELDRIN	1	0.25	9740	0.10	14626.81
	2	0.5	19201	0.39	22611.06
	3	0.75	29938	0.73	30595.32
	4	1	37255	0.96	38579.57
	5	1.5	56562	1.56	54548.09
	6	2	71319	2.03	70516.60
	7	2.5	92885	2.70	86485.11
	8	5	171629	5.17	166327.67
	9	10	321774	9.87	326012.78
PP-DDE	1	0.25	11012	0.13	14794.35
	2	0.5	19899	0.42	22504.94
	3	0.75	29819	0.74	30215.53
	4	1	36911	0.97	37926.11
	5	1.5	55427	1.57	53347.28
	6	2	69451	2.02	68768.46
	7	2.5	89410	2.67	84189.63
	8	5	163725	5.08	161295.49
	9	10	312895	9.92	315507.21
ENDRIN	1	0.25	9274	0.10	13724.63
	2	0.5	18231	0.40	21228.10
	3	0.75	28501	0.74	28731.56
	4	1	34636	0.95	36235.02
	5	1.5	52989	1.56	51241.95
	6	2	66618	2.01	66248.87
	7	2.5	86927	2.69	81255.79
	8	5	161901	5.19	156290.42
	9	10	302239	9.86	306359.66

$$y_0 = a + bx;$$

$$x_0 = \frac{(y - a)}{b}$$

Plaguicidas	N° Estándar	X	Y	X ₀	Y ₀
β-ENDOS	1	0.5	12784	0.38	15327.08
	2	0.75	19917	0.72	20643.22
	3	1	24412	0.93	25959.35
	4	1.5	36879	1.51	36591.62
	5	2	47735	2.02	47223.89
	6	2.5	61982	2.69	57856.16
	7	5	112483	5.07	111017.50
	8	10	215767	9.93	217340.18
PP-DDD	1	0.5	13007	0.18	18965.21
	2	1	23724	0.75	28335.12
	3	1.5	36416	1.43	37705.03
	4	2	45114	1.90	47074.93
	5	3	68539	3.15	65814.75
	6	4	86251	4.09	84554.56
	7	5	113053	5.52	103294.37
	8	10	201304	10.23	196993.44
	9	20	379721	19.75	384391.58
PP-DDT	1	1	33274	0.77	36051.99
	2	1.5	41550	1.46	41972.79
	3	2	45669	1.81	47893.58
	4	3	61428	3.14	59735.16
	5	4	71580	4.00	71576.74
	6	5	87127	5.31	83418.32
	7	10	144245	10.14	142626.23
	8	20	259444	19.87	261042.04

$$y_0 = a + bx;$$

$$x_0 = \frac{(y - a)}{b}$$

Intervalo del 95 % confianza para la pendiente ($b \pm LC_{(b)95\%}$)

Plaguicidas	S(b)	$\mp LC(b)_{95\%}$
α -BHC	495.00	1168.20
HCB	496.01	1170.58
β -BHC	138.09	354.90
LINDANO	427.40	1008.67
δ -BHC	325.48	768.13
HEPTACLORO	597.03	1408.98
ALDRIN	576.28	1360.02
HEPTCL-EPOX	506.33	1194.94
α -ENDOS	500.16	1180.37
DIELDRIN	486.83	1148.91
PP-DDE	350.41	826.97
ENDRIN	459.32	1083.98
β -ENDOS	269.99	661.48
PP-DDD	308.72	728.59
PP-DDT	141.84	347.50

$$\pm LC (b)_{95\%} = t \cdot S(b)$$

Intervalo del 95 % de confianza del intercepto ($a \pm LC(a)_{95\%}$)

Plaguicidas	S(a)	$\mp LC(a)_{95\%}$
α -BHC	1947.94	4597.15
HCB	1951.91	4606.50
β -BHC	923.24	2372.73
LINDANO	1681.93	3969.36
δ -BHC	1921.25	4534.15
HEPTACLORO	2349.44	5544.68
ALDRIN	2267.81	5352.02
HEPTCL-EPOX	1992.54	4702.39
α -ENDOS	1968.24	4645.04
DIELDRIN	1915.78	4521.25
PP-DDE	1378.95	3254.33
ENDRIN	1807.51	4265.73
β -ENDOS	1126.68	2760.36
PP-DDD	2429.80	5734.34
PP-DDT	1183.78	2900.25

$$\pm LC (a)_{95\%} = t \cdot S(a)$$

Cálculo de los límites de confianza para $Y_{0(i)}$

Plaguicidas	N° Estándar	Sy.t	$X_{(i)} - X$	$[X_{(i)} - X]^2$	Sxx	$\mp LC_{95\%}$
α -BHC	1	10318.18	-2.36	5.57	78.01	4408.78
	2	10318.18	-2.11	4.46	78.01	4232.21
	3	10318.18	-1.86	3.46	78.01	4068.95
	4	10318.18	-1.61	2.60	78.01	3920.68
	5	10318.18	-1.11	1.23	78.01	3676.17
	6	10318.18	-0.61	0.37	78.01	3512.70
	7	10318.18	-0.11	0.01	78.01	3441.84
	8	10318.18	2.39	5.71	78.01	4429.16
	9	10318.18	7.39	54.60	78.01	9291.70
	□					
HCB	1	10339.17	-2.36	5.57	78.01	4417.75
	2	10339.17	-2.11	4.46	78.01	4240.82
	3	10339.17	-1.86	3.46	78.01	4077.23
	4	10339.17	-1.61	2.60	78.01	3928.66
	5	10339.17	-1.11	1.23	78.01	3683.65
	6	10339.17	-0.61	0.37	78.01	3519.85
	7	10339.17	-0.11	0.01	78.01	3448.84
	8	10339.17	2.39	5.71	78.01	4438.17
	9	10339.17	7.39	54.60	78.01	9310.60
	□					
β-BHC	1	4296.02	-3.75	14.06	146.53	2099.46
	2	4296.02	-3.38	11.39	146.53	2017.72
	3	4296.02	-2.63	6.89	146.53	1872.01
	4	4296.02	-1.88	3.52	146.53	1754.80
	5	4296.02	-1.13	1.27	146.53	1672.11
	6	4296.02	2.63	6.89	146.53	1872.01
	7	4296.02	10.13	102.52	146.53	3943.16
LINDANO	1	8909.13	-2.36	5.57	78.01	3806.72
	2	8909.13	-2.11	4.46	78.01	3654.26
	3	8909.13	-1.86	3.46	78.01	3513.30
	4	8909.13	-1.61	2.60	78.01	3385.27
	5	8909.13	-1.11	1.23	78.01	3174.15
	6	8909.13	-0.61	0.37	78.01	3033.01
	7	8909.13	-0.11	0.01	78.01	2971.83
	8	8909.13	2.39	5.71	78.01	3824.31
	9	8909.13	7.39	54.60	78.01	8022.83

$$y_0(i) = \pm LC_{95\%}$$

$$y_0(i) = \pm S_y \cdot t \cdot \sqrt{1/n + [x_{(i)} - x]^2 / S_{xx}}$$

Plaguicidas	Nº Estándar	Sy.t	$X_{(i)} - X$	$[X_{(i)} - X]^2$	Sxx	$\mp LC_{95\%}$
δ-BHC	1	10176.79	-3.54	12.54	175.53	4348.37
	2	10176.79	-3.17	10.03	175.53	4174.21
	3	10176.79	-2.79	7.79	175.53	4013.19
	4	10176.79	-2.42	5.84	175.53	3866.95
	5	10176.79	-1.67	2.78	175.53	3625.80
	6	10176.79	-0.92	0.84	175.53	3464.57
	7	10176.79	-0.17	0.03	175.53	3394.68
	8	10176.79	3.58	12.84	175.53	4368.46
	9	10176.79	11.08	122.84	175.53	9164.38
HEPTACLORO	1	12444.90	-2.36	5.57	78.01	5317.50
	2	12444.90	-2.11	4.46	78.01	5104.52
	3	12444.90	-1.86	3.46	78.01	4907.62
	4	12444.90	-1.61	2.60	78.01	4728.79
	5	12444.90	-1.11	1.23	78.01	4433.88
	6	12444.90	-0.61	0.37	78.01	4236.72
	7	12444.90	-0.11	0.01	78.01	4151.25
	8	12444.90	2.39	5.71	78.01	5342.07
	9	12444.90	7.39	54.60	78.01	11206.85
ALDRIN	1	12012.48	-2.36	5.57	78.01	5132.73
	2	12012.48	-2.11	4.46	78.01	4927.16
	3	12012.48	-1.86	3.46	78.01	4737.09
	4	12012.48	-1.61	2.60	78.01	4564.48
	5	12012.48	-1.11	1.23	78.01	4279.82
	6	12012.48	-0.61	0.37	78.01	4089.51
	7	12012.48	-0.11	0.01	78.01	4007.01
	8	12012.48	2.39	5.71	78.01	5156.45
	9	12012.48	7.39	54.60	78.01	10817.45
HEPTCL-EPOX	1	10554.40	-2.36	5.57	78.01	4509.72
	2	10554.40	-2.11	4.46	78.01	4329.10
	3	10554.40	-1.86	3.46	78.01	4162.10
	4	10554.40	-1.61	2.60	78.01	4010.44
	5	10554.40	-1.11	1.23	78.01	3760.33
	6	10554.40	-0.61	0.37	78.01	3593.12
	7	10554.40	-0.11	0.01	78.01	3520.64
	8	10554.40	2.39	5.71	78.01	4530.56
	9	10554.40	7.39	54.60	78.01	9504.42

$$y_0(i) = \pm LC_{95\%}$$

$$y_0(i) = \pm S_y \cdot t \cdot \sqrt{1/n + [x_{(i)} - x]^2 / S_{xx}}$$

Plaguicidas	N° Estándar	Sy.t	$X_{(i)} - X$	$[X_{(i)} - X]^2$	Sxx	$\mp LC_{95\%}$
α-ENDOS	1	10425.67	-2.36	5.57	78.01	4454.71
	2	10425.67	-2.11	4.46	78.01	4276.30
	3	10425.67	-1.86	3.46	78.01	4111.34
	4	10425.67	-1.61	2.60	78.01	3961.52
	5	10425.67	-1.11	1.23	78.01	3714.47
	6	10425.67	-0.61	0.37	78.01	3549.30
	7	10425.67	-0.11	0.01	78.01	3477.70
	8	10425.67	2.39	5.71	78.01	4475.30
	9	10425.67	7.39	54.60	78.01	9388.49
DIELDRIN	1	10147.83	-2.36	5.57	78.01	4336.00
	2	10147.83	-2.11	4.46	78.01	4162.33
	3	10147.83	-1.86	3.46	78.01	4001.77
	4	10147.83	-1.61	2.60	78.01	3855.95
	5	10147.83	-1.11	1.23	78.01	3615.48
	6	10147.83	-0.61	0.37	78.01	3454.71
	7	10147.83	-0.11	0.01	78.01	3385.02
	8	10147.83	2.39	5.71	78.01	4356.03
	9	10147.83	7.39	54.60	78.01	9138.30
PP-DDE	1	7304.26	-2.36	5.57	78.01	3120.99
	2	7304.26	-2.11	4.46	78.01	2995.99
	3	7304.26	-1.86	3.46	78.01	2880.42
	4	7304.26	-1.61	2.60	78.01	2775.46
	5	7304.26	-1.11	1.23	78.01	2602.37
	6	7304.26	-0.61	0.37	78.01	2486.65
	7	7304.26	-0.11	0.01	78.01	2436.49
	8	7304.26	2.39	5.71	78.01	3135.41
	9	7304.26	7.39	54.60	78.01	6577.61
ENDRIN	1	9574.33	-2.36	5.57	78.01	4090.95
	2	9574.33	-2.11	4.46	78.01	3927.10
	3	9574.33	-1.86	3.46	78.01	3775.62
	4	9574.33	-1.61	2.60	78.01	3638.03
	5	9574.33	-1.11	1.23	78.01	3411.15
	6	9574.33	-0.61	0.37	78.01	3259.47
	7	9574.33	-0.11	0.01	78.01	3193.72
	8	9574.33	2.39	5.71	78.01	4109.86
	9	9574.33	7.39	54.60	78.01	8621.85

$$y_0(i) = \pm LC_{95\%}$$

$$y_0(i) = \pm S_y \cdot t \cdot \sqrt{1/n + [x_{(i)} - x]^2 / S_{xx}}$$

Plaguicidas	N° Estándar	Sy.t	X _(i) - X	[X _(i) - X] ²	Sxx	± LC _{95%}
β-ENDOS	1	5602.77	-2.41	5.79	71.74	2541.13
	2	5602.77	-2.16	4.65	71.74	2440.95
	3	5602.77	-1.91	3.63	71.74	2348.16
	4	5602.77	-1.41	1.98	71.74	2188.41
	5	5602.77	-0.91	0.82	71.74	2069.60
	6	5602.77	-0.41	0.17	71.74	1999.02
	8	5602.77	2.09	4.38	71.74	2417.03
PP-DDD	1	12870.58	-4.72	22.30	312.06	5499.38
	2	12870.58	-4.22	17.83	312.06	5279.12
	3	12870.58	-3.72	13.85	312.06	5075.48
	4	12870.58	-3.22	10.38	312.06	4890.54
	5	12870.58	-2.22	4.94	312.06	4585.54
	6	12870.58	-1.22	1.49	312.06	4381.64
	7	12870.58	-0.22	0.05	312.06	4293.25
	8	12870.58	4.78	22.83	312.06	5524.79
	9	12870.58	14.78	218.38	312.06	11590.18
PP-DDT	1	5886.71	-4.81	23.16	286.97	2669.91
	2	5886.71	-4.31	18.60	286.97	2564.66
	3	5886.71	-3.81	14.54	286.97	2467.16
	4	5886.71	-2.81	7.91	286.97	2299.32
	5	5886.71	-1.81	3.29	286.97	2174.48
	6	5886.71	-0.81	0.66	286.97	2100.33
	7	5886.71	4.19	17.54	286.97	2539.52
	8	5886.71	14.19	201.29	286.97	5351.47

Límite de detección (LD) – Meier y Zünd

Plaguicidas	t.Sy	ΣX ² / (n.Sxx)	b	LD
α -BHC	10318.18	0.20	34489.00	0.133293139
HCB	10339.17	0.20	32046.89	0.143742488
β-BHC	4296.02	0.31	11711.07	0.202605884
Lindano	8909.13	0.20	34710.27	0.114357008
δ-BHC	10176.79	0.20	30042.03	0.150926953
Heptacloro	12444.90	0.20	31590.18	0.175519204
Aldrín	12012.48	0.20	35464.88	0.150910534
Heptacloro-epóx	10554.40	0.20	28747.57	0.163575337
α-Endosulfano	10425.67	0.20	30006.96	0.154798656
Dieldrín	10147.83	0.20	31937.02	0.14156765
p,p'-DDE	7304.26	0.20	30842.34	0.105515016
Endrín	9574.33	0.20	30013.85	0.142125542
β-Endosulfano	5602.77	0.24	21264.54	0.129810446
p,p'-DDD	12870.58	0.20	18739.81	0.305997665
p,p'-DDT	5886.71	0.24	11841.58	0.244920848

$$LD = \frac{t.S_y \cdot \sqrt{\frac{\sum x^2}{n \cdot S_{xx}}}}{b}$$

Límite de cuantificación (LC) – Meier y Zünd

Plaguicidas	t.Sy	$\Sigma X^2 / (n.S_{xx})$		Sxx	LD - X	$[LD - X]^2$
α -BHC	10318.18	0.20	0.45	78.01	-2.48	6.14
HCB	10339.17	0.20	0.45	78.01	-2.47	6.09
β -BHC	4296.02	0.31	0.55	146.53	-4.67	21.83
Lindano	8909.13	0.20	0.45	78.01	-2.50	6.23
δ -BHC	10176.79	0.20	0.45	175.53	-3.77	14.18
Heptacloro	12444.90	0.20	0.45	78.01	-2.44	5.93
Aldrín	12012.48	0.20	0.45	78.01	-2.46	6.05
Heptacloro-epóx	10554.40	0.20	0.45	78.01	-2.45	5.99
α -Endosulfano	10425.67	0.20	0.45	78.01	-2.46	6.03
Dieldrín	10147.83	0.20	0.45	78.01	-2.47	6.10
p,p'-DDE	7304.26	0.20	0.45	78.01	-2.51	6.28
Endrín	9574.33	0.20	0.45	78.01	-2.47	6.10
β -Endosulfano	5602.77	0.24	0.49	71.74	-2.78	7.71
p,p'-DDD	12870.58	0.20	0.45	312.06	-4.92	24.17
p,p'-DDT	5886.71	0.24	0.49	286.97	-5.57	31.00

Plaguicidas	1/n	$(1/n) + [(LD - X)^2/S_{xx}]$		LC
α -BHC	0.11	0.19	0.44	0.263634353
HCB	0.11	0.19	0.43	0.284056173
β -BHC	0.14	0.29	0.54	0.400779346
Lindano	0.11	0.19	0.44	0.226536571
δ -BHC	0.11	0.19	0.44	0.299321492
Heptacloro	0.11	0.19	0.43	0.345944718
Aldrín	0.11	0.19	0.43	0.298044869
Heptacloro-Hepóx	0.11	0.19	0.43	0.322720519
α -Endosulfano	0.11	0.19	0.43	0.305625794
Dieldrín	0.11	0.19	0.44	0.279808642
PP-DDE	0.11	0.19	0.44	0.20917444
Endrín	0.11	0.19	0.44	0.280898367
β -Endosulfano	0.13	0.23	0.48	0.256841709
p,p'-DDD	0.11	0.19	0.43	0.604234323
p,p'-DDT	0.13	0.23	0.48	0.484891552

$$LC = \frac{t \cdot S_y \cdot \left(\sqrt{\Sigma x^2 / (n \cdot S_{xx})} \right) + \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{[LD - x]^2}{S_{xx}}}}{b}$$

Tablas de los Datos Obtenidos

Plaguicidas	N° Estándares	Y _(i)	X _(i)	Y0 _(i)	Y0 _(i) - LC _{95%}	Y0 _(i) + LC _{95%}
α-BHC	1	8252	0.25	13244.65	8835.86	17653.43
	2	18826	0.5	21866.90	17634.69	26099.10
	3	29293	0.75	30489.15	26420.19	34558.10
	4	37922	1	39111.39	35190.71	43032.07
	5	61690	1.5	56355.89	52679.72	60032.06
	6	73600	2	73600.39	70087.69	77113.09
	7	93737	2.5	90844.89	87403.05	94286.73
	8	183529	5	177067.38	172638.22	181496.54
	9	345244	10	349512.36	340220.67	358804.06
HCB	1	8261	0.25	13637.30	9219.54	18055.05
	2	18686	0.5	21649.02	17408.20	25889.84
	3	28094	0.75	29660.74	25583.51	33737.97
	4	37194	1	37672.46	33743.81	41601.12
	5	55474	1.5	53695.90	50012.25	57379.55
	6	71206	2	69719.35	66199.50	73239.20
	7	91372	2.5	85742.79	82293.95	89191.63
	8	171888	5	165860.01	161421.84	170298.17
	9	321557	10	326094.43	316783.83	335405.04
β-BHC	1	14546	1.125	15514.06	13414.60	17613.52
	2	18732	1.5	19905.72	17887.99	21923.44
	3	28632	2.25	28689.02	26817.01	30561.03
	4	36868	3	37472.32	35717.51	39227.12
	5	47810	3.75	46255.62	44583.51	47927.73
	6	92808	7.5	90172.13	88300.11	92044.14
	7	176618	15	178005.14	174061.98	181948.30
LINDANO	1	9850	0.25	13666.87	9860.15	17473.59
	2	20298	0.5	22344.44	18690.18	25998.70
	3	30078	0.75	31022.00	27508.71	34535.30
	4	38973	1	39699.57	36314.30	43084.84
	5	57508	1.5	57054.70	53880.55	60228.86
	6	74586	2	74409.84	71376.83	77442.85
	7	96382	2.5	91764.97	88793.14	94736.80
	8	184948	5	178540.64	174716.32	182364.95
	9	347972	10	352091.97	344069.14	360114.79

$$LC = \frac{t \cdot S_y \cdot \left(\sqrt{\frac{\sum x^2}{n \cdot S_{xx}}} \right) + \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{[LD - x]^2}{S_{xx}}}}{b}$$

Plaguicidas	N° Estándares	Y _(i)	X _(i)	Y0 _(i)	Y0 _(i) - LC _{95%}	Y0 _(i) + LC _{95%}
δ-BHC	1	11305	0.375	13862.58	9514.21	18210.95
	2	22586	0.75	25128.34	20954.13	29302.56
	3	35133	1.125	36394.11	32380.91	40407.30
	4	46034	1.5	47659.87	43792.91	51526.82
	5	71300	2.25	70191.39	66565.60	73817.19
	6	92546	3	92722.92	89258.35	96187.48
	7	118337	3.75	115254.44	111859.76	118649.12
	8	236764	7.5	227912.06	223543.59	232280.52
	9	448348	15	453227.29	444062.92	462391.67
HEPTACLORO	1	21044	0.25	27125.96	21808.47	32443.46
	2	31314	0.5	35023.51	29918.98	40128.03
	3	41415	0.75	42921.05	38013.43	47828.67
	4	50705	1	50818.60	46089.81	55547.38
	5	67999	1.5	66613.69	62179.81	71047.57
	6	83302	2	82408.78	78172.06	86645.50
	7	105077	2.5	98203.87	94052.61	102355.12
	8	184984	5	177179.32	171837.25	182521.39
	9	329585	10	335130.23	323923.38	346337.07
ALDRIN	1	10755	0.25	15854.59	10721.86	20987.32
	2	21187	0.5	24720.81	19793.65	29647.97
	3	32062	0.75	33587.03	28849.94	38324.13
	4	41029	1	42453.25	37888.77	47017.73
	5	62190	1.5	60185.69	55905.87	64465.51
	6	78817	2	77918.13	73828.62	82007.64
	7	101649	2.5	95650.57	91643.56	99657.58
	8	192513	5	184312.77	179156.32	189469.22
	9	356118	10	361637.16	350819.71	372454.61
HEPTCL-EPOX	1	8893	0.25	13415.35	8905.63	17925.07
	2	17128	0.5	20602.24	16273.14	24931.34
	3	26746	0.75	27789.13	23627.03	31951.24
	4	33790	1	34976.03	30965.59	38986.47
	5	50991	1.5	49349.81	45589.48	53110.14
	6	64829	2	63723.60	60130.47	67316.72
	7	83312	2.5	78097.38	74576.74	81618.02
	8	157070	5	149966.30	145435.75	154496.86
	9	288865	10	293704.15	284199.73	303208.57

$$LC = \frac{t \cdot S_y \cdot \left(\sqrt{\frac{\sum x^2}{n \cdot S_{xx}}} \right) + \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{[LD - x]^2}{S_{xx}}}}{b}$$

Plaguicidas	N° Estándares	Y _(i)	X _(i)	Y0 _(i)	Y0 _(i) - LC _{95%}	Y0 _(i) + LC _{95%}
α-ENDOS	1	8935	0.25	13796.45	9341.74	18251.16
	2	18031	0.5	21298.19	17021.90	25574.49
	3	27665	0.75	28799.93	24688.59	32911.27
	4	35429	1	36301.67	32340.15	40263.20
	5	52586	1.5	51305.15	47590.69	55019.62
	6	67590	2	66308.63	62759.34	69857.93
	7	87088	2.5	81312.12	77834.42	84789.81
	8	162796	5	156329.52	151854.22	160804.82
	9	301696	10	306364.33	296975.83	315752.82
DIELDRIN	1	9740	0.25	14626.81	10290.81	18962.80
	2	19201	0.5	22611.06	18448.73	26773.40
	3	29938	0.75	30595.32	26593.55	34597.09
	4	37255	1	38579.57	34723.62	42435.53
	5	56562	1.5	54548.09	50932.61	58163.56
	6	71319	2	70516.60	67061.89	73971.31
	7	92885	2.5	86485.11	83100.09	89870.13
	8	171629	5	166327.67	161971.63	170683.70
	9	321774	10	326012.78	316874.48	335151.07
PP-DDE	1	11012	0.25	14794.35	11673.37	17915.34
	2	19899	0.5	22504.94	19508.95	25500.93
	3	29819	0.75	30215.53	27335.11	33095.95
	4	36911	1	37926.11	35150.65	40701.57
	5	55427	1.5	53347.28	50744.91	55949.65
	6	69451	2	68768.46	66281.81	71255.11
	7	89410	2.5	84189.63	81753.14	86626.12
	8	163725	5	161295.49	158160.08	164430.90
	9	312895	10	315507.21	308929.59	322084.82
ENDRIN	1	9274	0.25	13724.63	9633.68	17815.58
	2	18231	0.5	21228.10	17300.99	25155.20
	3	28501	0.75	28731.56	24955.94	32507.18
	4	34636	1	36235.02	32596.99	39873.06
	5	52989	1.5	51241.95	47830.79	54653.10
	6	66618	2	66248.87	62989.40	69508.34
	7	86927	2.5	81255.79	78062.08	84449.51
	8	161901	5	156290.42	152180.56	160400.27
	9	302239	10	306359.66	297737.81	314981.51

$$LC = \frac{t \cdot S_y \cdot \left(\sqrt{\frac{\sum x^2}{n \cdot S_{xx}}} \right) + \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{[LD - x]^2}{S_{xx}}}}{b}$$

Plaguicidas	N° Estándares	Y _(i)	X _(i)	Y0 _(i)	Y0 _(i) - LC _{95%}	Y0 _(i) + LC _{95%}
β-ENDOS	1	12784	0.5	15327.08	12785.95	17868.21
	2	19917	0.75	20643.22	18202.26	23084.17
	3	24412	1	25959.35	23611.19	28307.51
	4	36879	1.5	36591.62	34403.21	38780.03
	5	47735	2	47223.89	45154.29	49293.49
	6	61982	2.5	57856.16	55857.13	59855.18
	7	112483	5	111017.50	108600.47	113434.53
	8	215767	10	217340.18	217340.18	217340.18
PP-DDD	1	13007	0.5	18965.21	13465.83	24464.59
	2	23724	1	28335.12	23056.00	33614.24
	3	36416	1.5	37705.03	32629.54	42780.51
	4	45114	2	47074.93	42184.40	51965.47
	5	68539	3	65814.75	61229.21	70400.29
	6	86251	4	84554.56	80172.92	88936.20
	7	113053	5	103294.37	99001.13	107587.62
	8	201304	10	196993.44	191468.65	202518.24
	9	379721	20	384391.58	372801.40	395981.76
PP-DDT	1	33274	1	36051.99	33487.34	38616.65
	2	41550	1.5	41972.79	39505.62	44439.95
	3	45669	2	47893.58	45594.26	50192.90
	4	61428	3	59735.16	57560.67	61909.64
	5	71580	4	71576.74	69476.41	73677.07
	6	87127	5	83418.32	80878.80	85957.84
	7	144245	10	142626.23	137274.76	147977.69
	8	259444	20	261042.04	261042.04	261042.04

$$LC = \frac{t \cdot S_y \cdot \left(\sqrt{\sum x^2 / (n \cdot S_{xx})} \right) + \sqrt{1/n + \left[\frac{LD - x}{S_{xx}} \right]^2}}{b}$$

Anexo 11.9. Gráficos de la Curva de Calibración de los 14 Plaguicidas Organoclorados

Gráfico N° 6: Curva de calibración del β-BHC

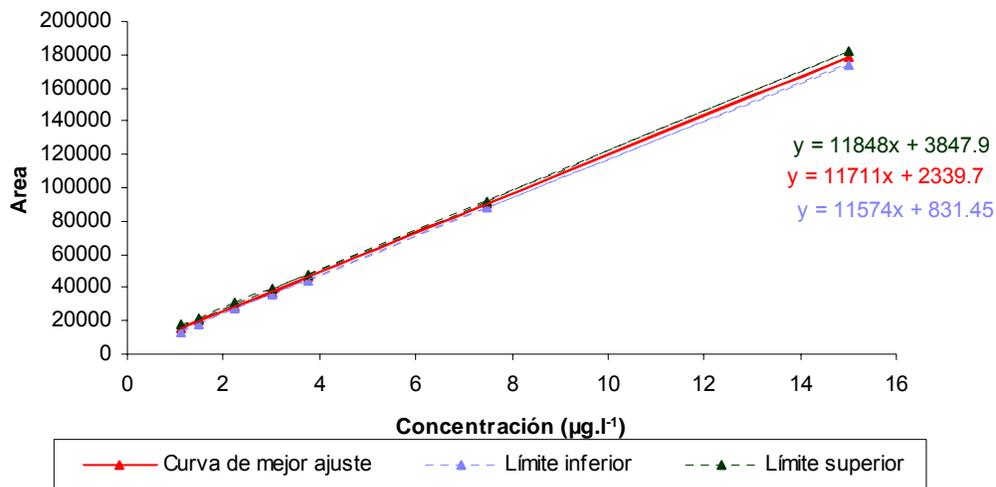


Gráfico N° 7: Curva de calibración del Lindano

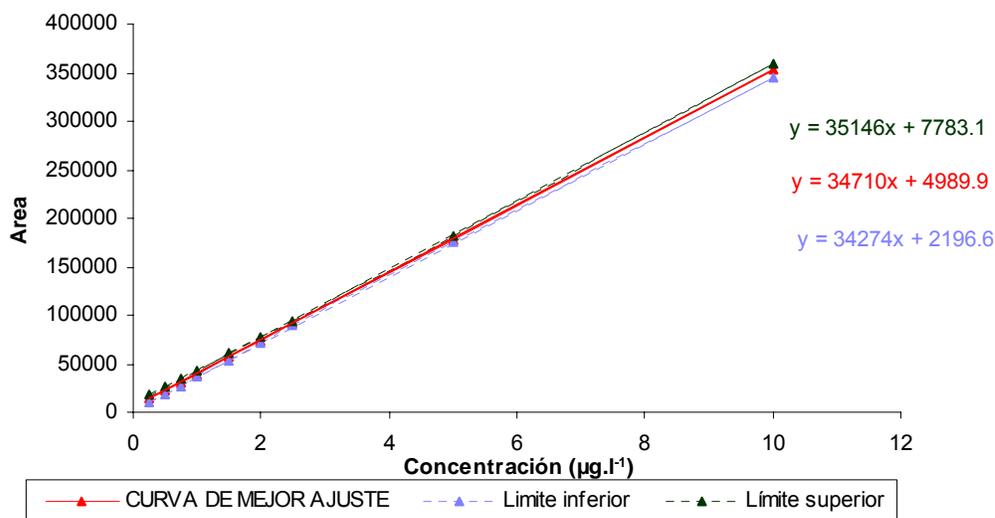


Gráfico N° 8: Curva de calibración del δ-BHC

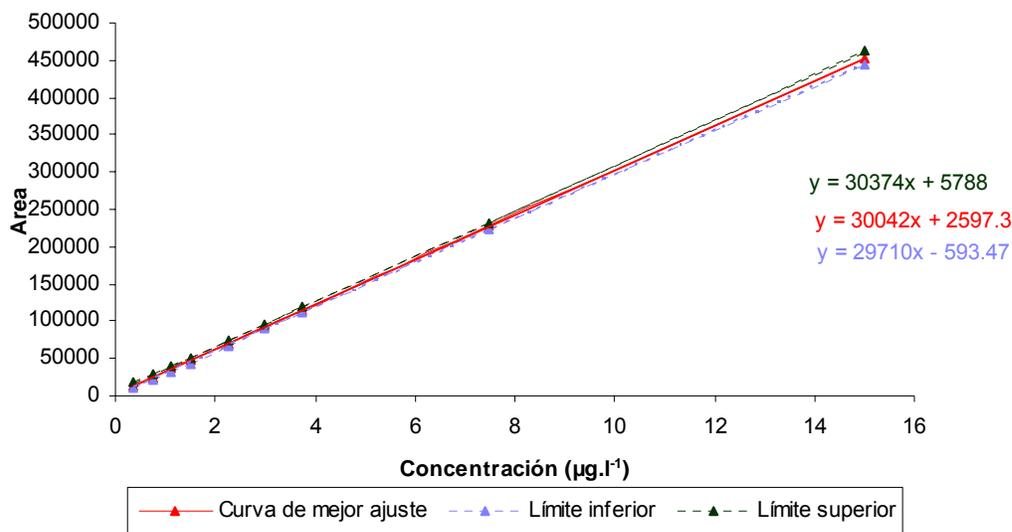


Gráfico N° 9: Curva de calibración del Heptacloro

Hetacloro

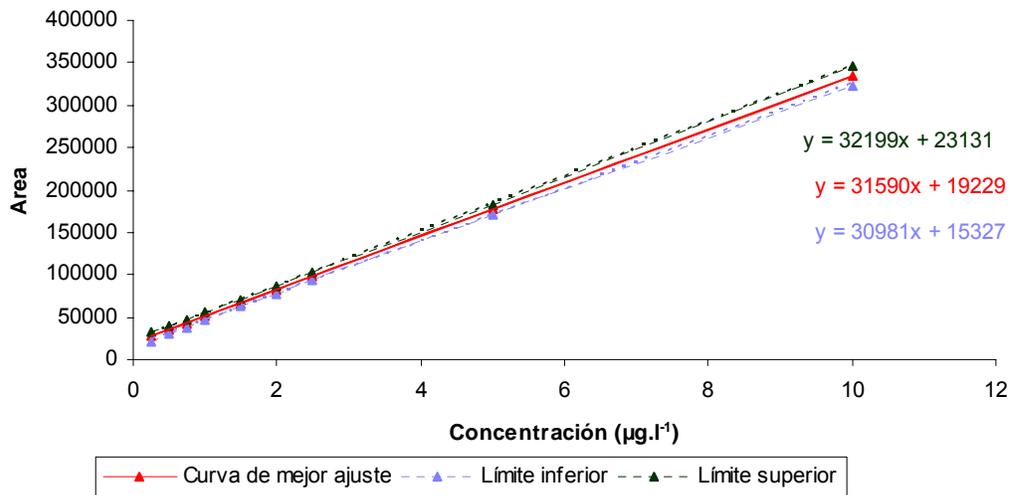


Gráfico N° 10: Curva de calibración del Aldrín

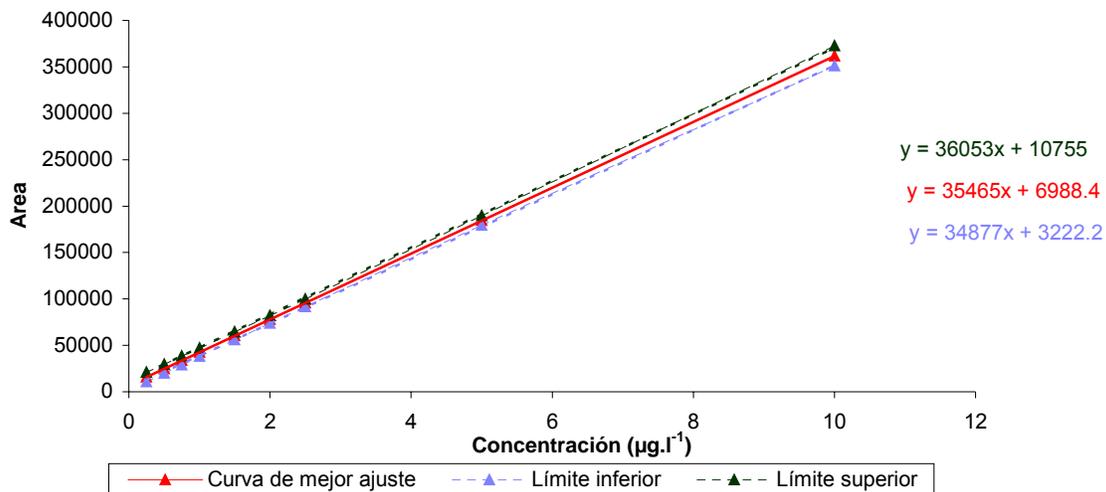


Gráfico N° 11: Curva de calibración del Heptacloro epóxido

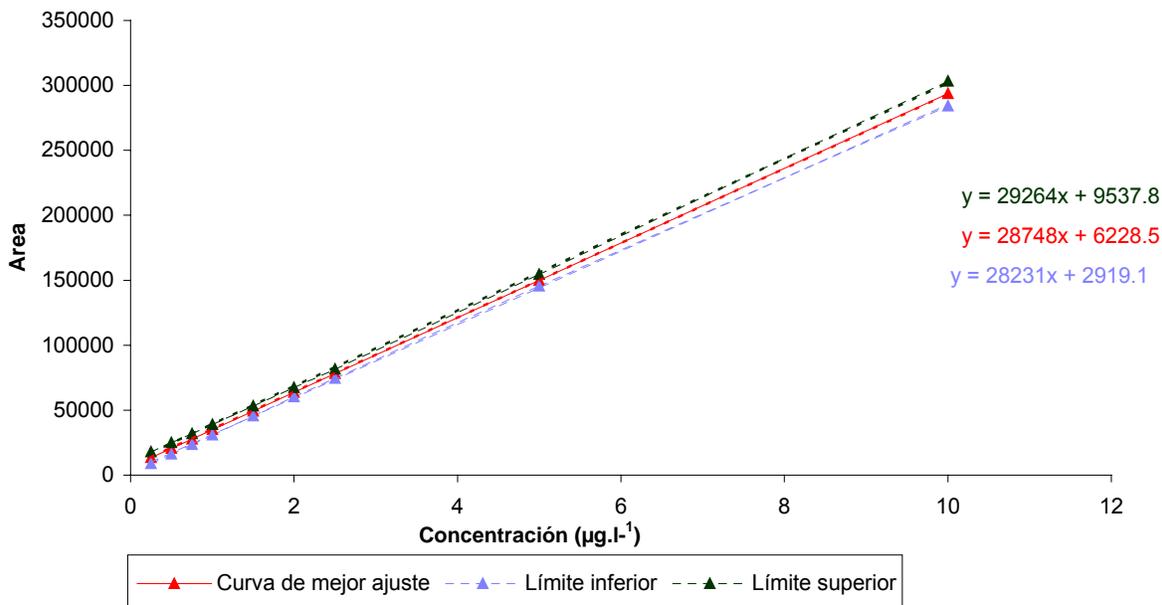


Gráfico N° 12: Curva de calibración del α -Endosulfano

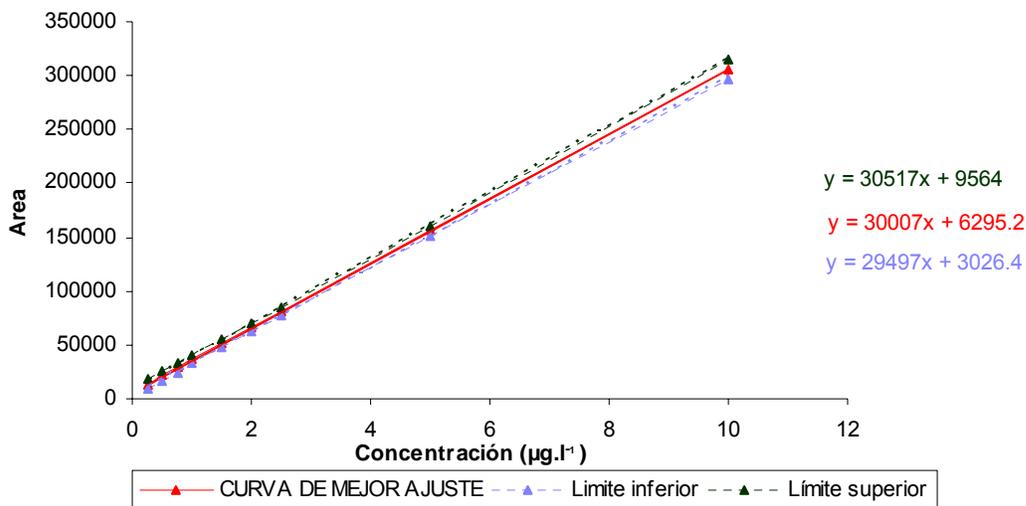


Gráfico N° 13: Curva de calibración del Dieldrín

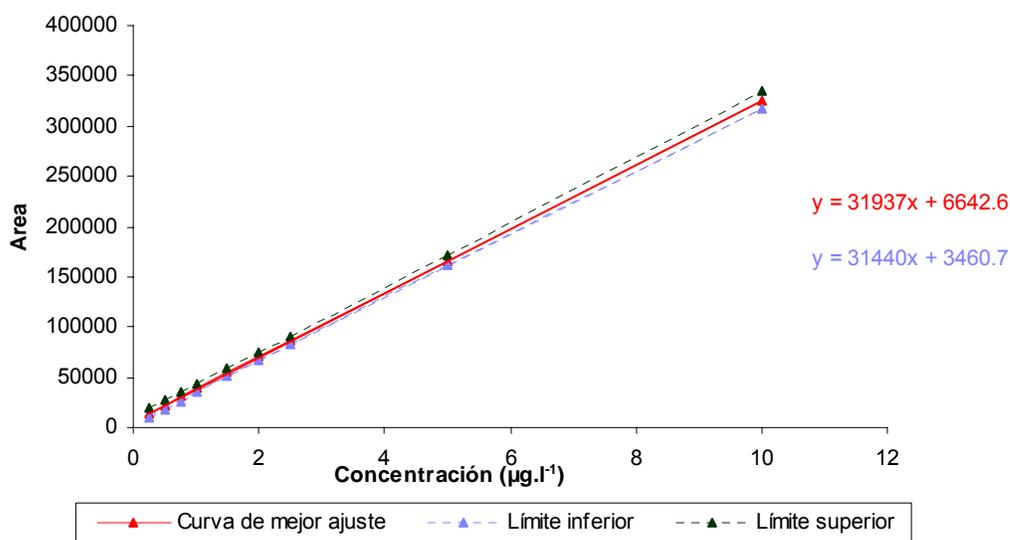


Gráfico N° 14: Curva de calibración del p,p'-DDE

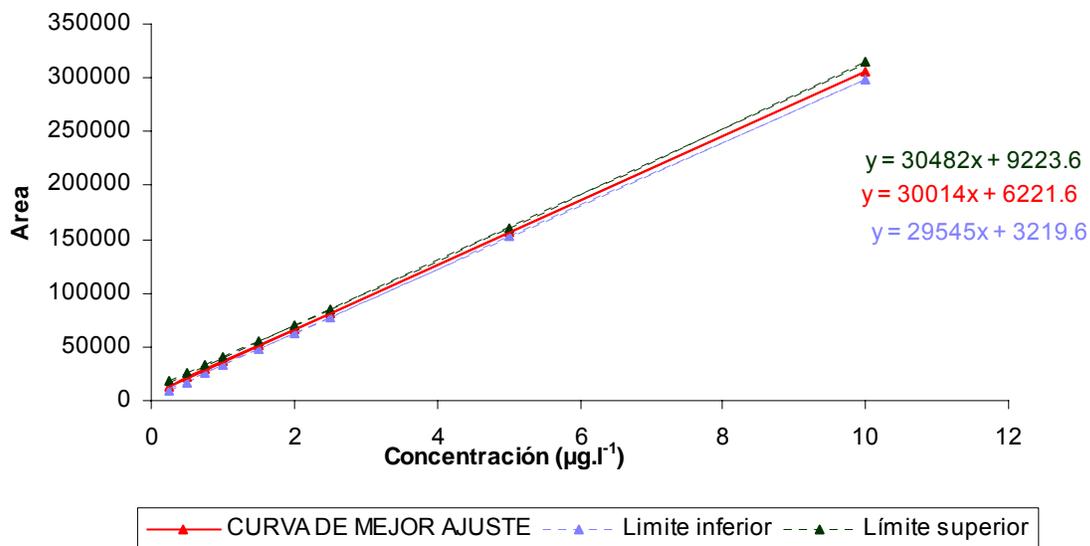


Gráfico N° 15: Curva de calibración del Endrín

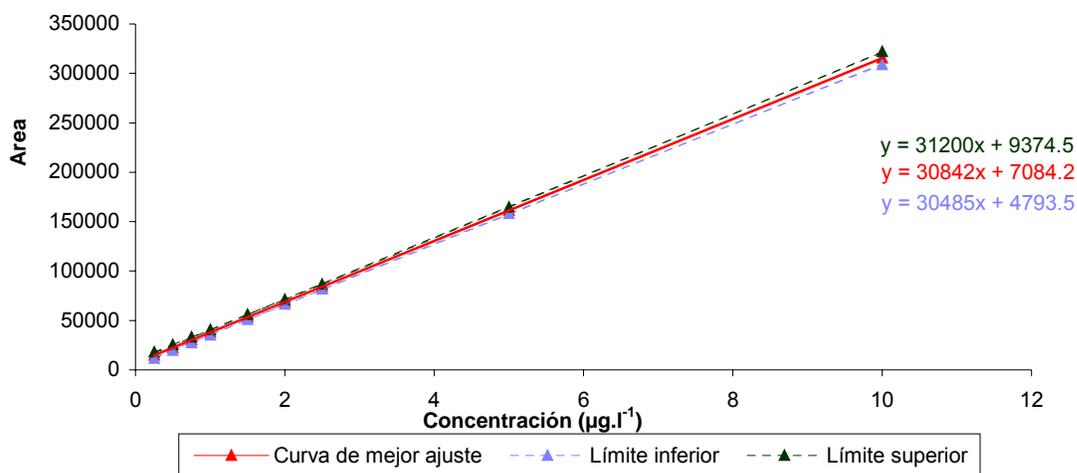


Gráfico N° 16: Curva de calibración del β-Endosulfano

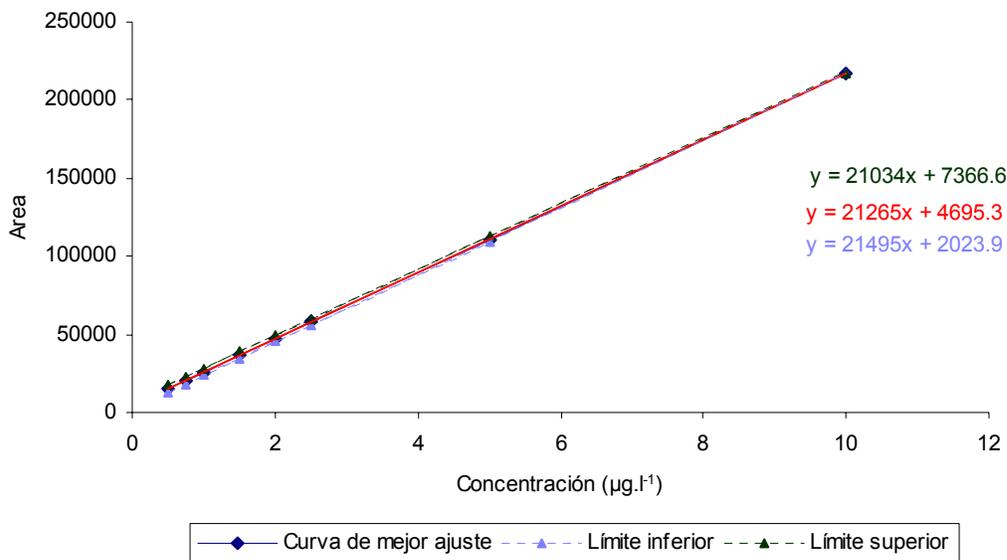
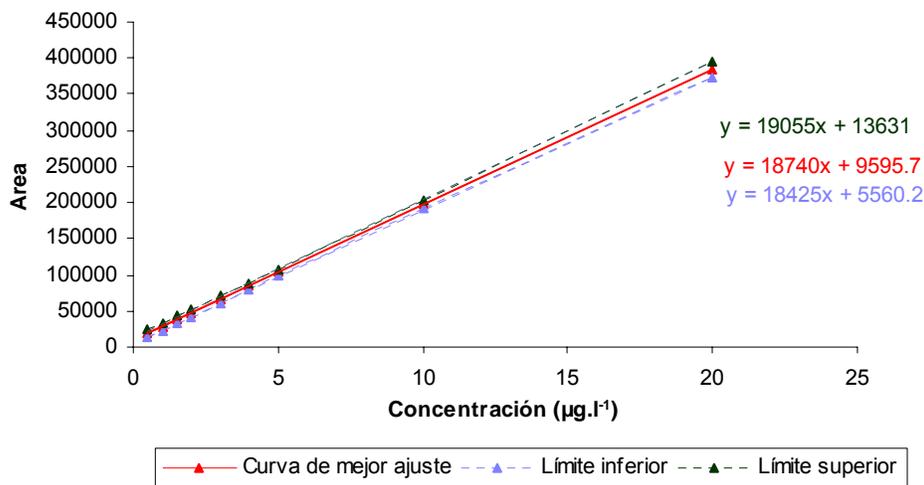


Gráfico N° 17: Curva de calibración del p,p'-DDD



Anexo 11.10. Preparación de los Reactivos

- Tetrabutil amonio hidrógeno sulfato (TBA)
 - se pesó 3,39 g de reactivo TBA (0,01M) y en un matraz volumétrico de 100 ml se diluyó con agua destilada;
 - la solución se extrajo 3 veces con porciones de 20 ml de hexano cada vez;
 - por cada extracción realizada se desechó la fase orgánica que quedó como residuo y,
 - luego de haber realizado las tres extracciones, la solución se saturó con 25g de sulfito de sodio.

- Agua extractada
 - en un embudo de separación de 250 ml, se agregó 150 ml de agua destilada;
 - luego se agregó 20 ml de hexano y se agitó durante 2 min;
 - seguidamente se extrajo el agua, lo cual se colocó en un beaker y el hexano se desechó;
 - el agua contenida en el beaker, se colocó en el embudo de separación que estaba previamente vacío y se le añadió 20 ml de hexano, se agitó y luego se separó las dos fases y se extrajo el agua;
 - luego se repite el paso 4 y,
 - el agua extractada se colocó en un recipiente color ámbar con tapón plástico.

- Reactivo 1 (Este reactivo se debe preparar el mismo día que se va a utilizar, teniendo una vida útil de 24 horas).
 - se pesó 2,0 g de hidróxido de potasio (KOH);
 - se disolvió en 1 ml de agua y,
 - luego en un balón de 20 ml, se agregó el KOH disuelto, adicionándole 19 ml de alcohol etílico.

- Reactivo 2
 - se pesó 11,7 g de cloruro de sodio (NaCl);
 - en un balón de 1 litro, se agregó el NaCl, luego se añadió 6,74 ml de ácido ortofosfórico concentrado y,
 - luego se aforó con agua destilada.

Anexo 11.11. Procedimiento para el Análisis de las Muestras

▪ Blanco fortificado

Para preparar el blanco fortificado en la matriz agua, se procedió a llenar una botella de vidrio pyrex de 5 litros con agua destilada hasta la marca; posteriormente se colocó un agitador magnético de 60 mm de longitud y se le agregó 50 ml de hexano grado plaguicida y 120 ml de una mezcla 1:1 de hexano: MTBE (metil terbutil éter).

A continuación se procedió a fortificar la matriz, agregándole 1 ml de hexaclorobenceno (HCB) con una concentración de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$, la cual es uso como estándar interno. La botella fue cerrada con su tapón de rosca y se agitó durante 3 horas.

▪ Agregado de plaguicidas organoclorados

Se procedió a llenar una botella de vidrio pyrex de 5 litros con agua destilada o con agua destilada hasta la marca; Posteriormente se le colocó un agitador magnético de 60 mm de longitud y se le agregó 50 ml de hexano grado plaguicida y 120 ml de una mezcla 1:1 de hexano:MTBE (metil terbutil éter), 1 ml de HCB de 50 ng.ml^{-1} y 1 ml de la mezcla de 14 plaguicidas organoclorados MX-CIRA de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. Se tapó la botella y se agitó durante 3 horas.

▪ Muestra fortificada

Preparó con 50 ml de hexano grado plaguicida, se le colocó un agitador magnético de 60 mm de longitud y a continuación se agregó 120 ml de la mezcla 1:1 hexano:MTBE y por último se adicionó 1 ml de HCB de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. La botella se cerró con su tapón rosca y se agitó durante 3 horas, seguidamente se realizó el procedimiento.

▪ Extracción de plaguicidas

- después de haber terminado la agitación durante 3 horas, a la muestra se le agregó agua destilada, para facilitar la extracción de la parte orgánica;
- en un balón de 250 ml, se colocó un embudo de vidrio con una pequeña cantidad de lana de vidrio y 5 g de sulfato de sodio anhidro (para retener la posible humedad que contenga la fase orgánica);
- se extrajo la fase superior dejando pasar a través del embudo de vidrio, la fase orgánica, evitando al máximo la extracción de la fase acuosa;
- se agregó 10 ml de hexano a los 5 l de muestra de agua, para asegurar la separación total del resto de la fase orgánica;
- seguidamente se le agregó 10 ml de hexano en el embudo de vidrio, para asegurar que no quede ningún residuo en el embudo;
- luego se reconcentró la muestra en un rota-evaporador a una temperatura de $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 90 rpm hasta un volumen de 1 ml y,
- el volumen de 1 ml de muestra se trasladó a un tubo de ensayo de 12 ml, lavando cuidadosamente y repetidamente las paredes del balón con pequeños volúmenes de hexano con el fin de extraer al máximo los residuos de la muestra que pueden quedar adheridos en las mismas. Esto se realizó hasta completar aproximadamente un volumen de 10 ml en el tubo de ensayo, este volumen es evaporado con un flujo de nitrógeno hasta aproximadamente 2 ml (extracto orgánico).

- Destrucción de azufre
 - al extracto orgánico, se le agregó 1 ml de 2-propanol, 1 ml de reactivo tetrabutil amonio hidrógeno sulfato (TBA), y 100 mg de sulfito de sodio, agitó por 1 min hasta que el sólido se mantuvo después de repetir la agitación;
 - se le agregó 5 ml de agua extractada y se agitó durante 1 min.
 - luego se centrifugó por 5 min. a 3 000 rpm, posteriormente se traslado la fase orgánica a un tubo de ensayo (primera extracción);
 - a la fase acuosa se le agregó 2 ml de hexano y se repitió la agitación, centrifugación y se extrajo nuevamente la fase orgánica, para unirla con la primera extracción (segunda extracción);
 - el extracto (fase orgánica), primera y segunda extracción, se reconcentró hasta aproximadamente 0.5 ml con una leve corriente de nitrógeno y;
 - se aforo a 1 ml con hexano y se transfirió la muestra a un vial (muestra extracto).

- Destrucción ácida:
 - en un tubo de ensayo se le agregó 2 ml de hexano, seguidamente se adiciono 200 *ul* de la muestra extractada, que se obtuvo en la destrucción de azufre y luego se le agregó 2 ml H₂SO₄ concentrado;
 - se agitó con una velocidad moderada durante 1 min y luego se centrifugo durante 5 min a 3 000 rpm;
 - se extrajo la parte superior y se traslado a un tubo de ensayo (primera extracción);
 - seguidamente se le agregó 2 ml de hexano al tubo de ensayo de la fase inorgánica, y se repitió la agitación, centrifugación y se extrajo nuevamente la fase orgánica, para unirla con la primera extracción (segunda extracción);
 - el extracto (fase orgánica), primera y segunda extracción, se reconcentró hasta aproximadamente 0,5 ml con una leve corriente de nitrógeno y,
 - se aforo a 1 ml con hexano y se transfirió la muestra a un vial (muestra extracto), para posteriormente ser inyectada.

- Destrucción alcalina
 - en un tubo de ensayo agregó 2 ml de hexano, seguidamente se adicionó 200 *ul* de la muestra extractada, que se obtuvo en la destrucción de azufre y luego se agregó 2 ml de reactivo 1;
 - se agitó con una velocidad moderada durante 1 min luego la muestra se colocó en un baño maría con agitación a una temperatura de 45 °C durante 30 min;
 - se dejo enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se le agrego 4 ml de reactivo 2;
 - se agito a una velocidad moderada durante 1 min y luego centrifugo durante 5 min a 3 000 rpm;
 - se extrajo la parte superior y se traslado a un tubo de ensayo (primera extracción);
 - seguidamente se le agregaron 2 ml de hexano al tubo de ensayo de la fase inorgánica, y repetio la agitación, centrifugación y se extrajo nuevamente la fase orgánica, para unirla con la primera extracción (segunda extracción);
 - el extracto (fase orgánica), primera y segunda extracción, se reconcentro hasta aproximadamente 0,5 ml con una leve corriente de nitrógeno y,
 - se aforo a 1 ml con hexano y se transfirió la muestra a un vial (muestra extracto), para posteriormente ser inyectada.

Anexo 11.12. Tablas de las Concentraciones Obtenidas para Evaluar el Límite de Detección del Método (LDM).

▪ Soluciones ácidas

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol.trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27276	29193	93.433		
CG-01	α -BHC	15583	19909	103.737	0.5	0.377
	β -BHC	16519	19886	103.737	1.5	1.201
	Líndano	19674	21270	103.737	0.5	0.446
	δ -BHC	26190	26144	103.737	0.75	0.724
	Heptacloro	22957	24709	103.737	0.5	0.448
	Aldrín	13589	22023	103.737	0.5	0.297
	Heptacl-epóx.	13288	15244	103.737	0.5	0.420
	α -Endosulf	14163	15036	103.737	0.5	0.454
	PP-DDE	14687	12849	103.737	0.5	0.551
	B-Endosulf	14649	16320	103.737	0.5	0.433
	PP-DDD	16789	13809	103.737	1	1.172
	PP-DDT	20397	16730	103.737	1	1.175

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol.trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27276	29193	93.433		
CG-02	α -BHC	16969	19909	101.583	0.5	0.420
	β -BHC	12696	19886	101.583	1.5	0.943
	Líndano	18773	21270	101.583	0.5	0.434
	δ -BHC	19776	26144	101.583	0.75	0.558
	Heptacloro	22778	24709	101.583	0.5	0.454
	Aldrín	17781	22023	101.583	0.5	0.397
	Heptacl-epóx.	14545	15244	101.583	0.5	0.470
	α -Endosulf	20349	15036	101.583	0.5	0.666
	PP-DDE	16164	12849	101.583	0.5	0.619
	B-Endosulf	13808	16320	101.583	0.5	0.416
	PP-DDD	16296	13809	101.583	1	1.162
	PP-DDT	15544	16730	101.583	1	0.915

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol.trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27276	29193	93.433		
CG-03	α -BHC	17298	19740	83.785	0.5	0.523
	β -BHC	17681	19886	83.785	1.5	1.592
	Líndano	18865	21270	83.785	0.5	0.529
	δ -BHC	12919	23828	83.785	0.75	0.485
	Heptacloro	20071	25124	83.785	0.5	0.477
	Aldrín	17131	18351	83.785	0.5	0.557
	Heptacl-epóx.	12711	14774	83.785	0.5	0.513
	α -Endosulf	12762	15036	83.785	0.5	0.507
	PP-DDE	11932	12849	83.785	0.5	0.554
	B-Endosulf	14010	16320	83.785	0.5	0.512
	PP-DDD	13243	13809	83.785	1	1.145
	PP-DDT	22902	16730	83.785	1	1.634

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol. trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27276	29193	93.433		
CG-04	α -BHC	20336	19740	94.023	0.5	0.548
	β -BHC	11230	16030	94.023	1.5	1.118
	Líndano	30929	21270	94.023	0.5	0.773
	δ -BHC	22115	23828	94.023	0.75	0.740
	Heptacloro	21383	25124	94.023	0.5	0.453
	Aldrín	18300	17156	94.023	0.5	0.567
	Heptacl-epóx.	14999	15244	94.023	0.5	0.523
	α -Endosulf	13015	15036	94.023	0.5	0.460
	PP-DDE	13214	13794	94.023	0.5	0.509
	B-Endosulf	14306	15648	94.023	0.5	0.486
	PP-DDD	19020	19684	94.023	1	1.028
PP-DDT	19673	25327	94.023	1	0.826	

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol. trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27276	29193	93.433		
CG-05	α -BHC	22178	19740	98.387	0.5	0.571
	β -BHC	18817	19886	98.387	1.5	1.443
	Líndano	21054	21270	98.387	0.5	0.503
	δ -BHC	20290	23828	98.387	0.75	0.649
	Heptacloro	25473	24494	98.387	0.5	0.529
	Aldrín	12876	17156	98.387	0.5	0.381
	Heptacl-epóx.	14090	15244	98.387	0.5	0.470
	α -Endosulf	13928	15036	98.387	0.5	0.471
	PP-DDE	11827	12849	98.387	0.5	0.468
	B-Endosulf	14721	16320	98.387	0.5	0.458
	PP-DDD	14002	13809	98.387	1	1.031
PP-DDT	18327	16730	98.387	1	1.113	

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol. trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27276	29193	93.433		
CG-06	α -BHC	22203	19740	104.850	0.5	0.536
	β -BHC	18000	19886	104.850	1.5	1.295
	Líndano	21173	21270	104.850	0.5	0.475
	δ -BHC	19269	23828	104.850	0.75	0.578
	Heptacloro	24611	24494	104.850	0.5	0.479
	Aldrín	14611	18351	104.850	0.5	0.380
	Heptacl-epóx.	15419	15244	104.850	0.5	0.482
	α -Endosulf	13911	15036	104.850	0.5	0.441
	PP-DDE	11837	12849	104.850	0.5	0.439
	B-Endosulf	14686	16320	104.850	0.5	0.429
	PP-DDD	14339	13809	104.850	1	0.990
PP-DDT	17892	16730	104.850	1	1.020	

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol.trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27276	29193	93.433		
CG-07	α -BHC	18582	19740	92.660	0.5	0.508
	β -BHC	15722	19886	92.660	1.5	1.280
	Lindano	19335	21270	92.660	0.5	0.491
	δ -BHC	18987	23828	92.660	0.75	0.645
	Heptacloro	17138	24494	92.660	0.5	0.378
	Aldrín	17138	18351	92.660	0.5	0.504
	Heptacl-epóx.	12736	14774	92.660	0.5	0.465
	α -Endosulf	12520	15036	92.660	0.5	0.449
	PP-DDE	12067	12849	92.660	0.5	0.507
	B-Endosulf	13577	16320	92.660	0.5	0.449
	PP-DDD	12612	13809	92.660	1	0.986
	PP-DDT	16508	16730	92.660	1	1.065

▪ Soluciones alcalinas

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol.trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27169	29193	93.06683109		
CG-01	Heptacloro	22081	24709	91.136	0.5	0.490
	Aldrín	14913	22023	91.136	0.5	0.372
	Heptacl-epóx	15681	15244	91.136	0.5	0.564
	Dildrín	15131	15506	91.136	0.5	0.535
	PP-DDE	39807	12849	91.136	0.5	1.700
	Endrín	17574	16920	91.136	0.5	0.570

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol. trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27169	29193	93.067		
CG-02	Heptacloro	21661	24709	101.583	0.5	0.431
	Aldrín	14415	22023	101.583	0.5	0.322
	Heptacl-epóx	12769	15244	101.583	0.5	0.412
	Dildrín	13981	15506	101.583	0.5	0.444
	PP-DDE	36566	12849	101.583	0.5	1.401
	Endrín	13706	15609	101.583	0.5	0.432

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (MX-CIRA)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27169	29193	93.067		
CG-03	Heptacloro	24578	25124	87.446	0.5	0.559
	Aldrín	16434	18351	87.446	0.5	0.512
	Heptacl-epóx.	12554	15244	87.446	0.5	0.471
	Dieldrín	15288	15506	87.446	0.5	0.564
	PP-DDE	37713	12849	87.446	0.5	1.678
	Endrín	16431	17656	87.446	0.5	0.532

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol.trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27169	29193	93.067		
CG-04	Heptacloro	26665	25124	111.859	0.5	0.474
	Aldrín	15929	17156	111.859	0.5	0.415
	Heptacl-epóx.	16295	14774	111.859	0.5	0.493
	Dieldrín	15005	15756	111.859	0.5	0.426
	PP-DDE	61875	13794	111.859	0.5	2.005
	Endrín	15648	15609	111.859	0.5	0.448

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol. trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27169	29193	93.067		
CG-05	Heptacloro	9564	12561	86.886	0.5	0.438
	Aldrín	15639	17156	86.886	0.5	0.525
	Heptacl-epóx.	13501	15244	86.886	0.5	0.510
	Dieldrín	13507	15506	86.886	0.5	0.501
	PP-DDE	42766	12849	86.886	0.5	1.915
	Endrín	17666	15609	86.886	0.5	0.651

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol. trab)	% de recuperación	Concentración del estándar ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27169	29193	93.067		
CG-06	Heptacloro	314110	24494	126.256	0.5	5.079
	Aldrín	18359	18351	126.256	0.5	0.396
	Heptacl-epóx.	12060	14774	126.256	0.5	0.323
	Dieldrín	17623	15756	126.256	0.5	0.443
	PP-DDE	42256	13794	126.256	0.5	1.213
	Endrín	17521	17656	126.256	0.5	0.393

Código	Compuestos	Area (Muestra)	Area (sol.trab)	% de recuperación	Concentración del analito ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27169	29193	93.06683109		
CG-07	Heptacloro	22932	24494	88.98763979	0.5	0.526044562
	Aldrín	16406	18351	88.98763979	0.5	0.50232326
	Heptacl-epóx.	13147	15244	88.98763979	0.5	0.484582849
	Dieldrín	13367	15506	88.98763979	0.5	0.48436693
	PP-DDE	83285	12849	88.98763979	0.5	3.64198185
	Endrín	12995	15609	88.98763979	0.5	0.46777986

Anexo 11.13. Gráficos de las Tarjetas de Control de los 14 Plaguicidas Clorados

Gráfico N° 19: Gráficos de tarjetas de control β -BHC

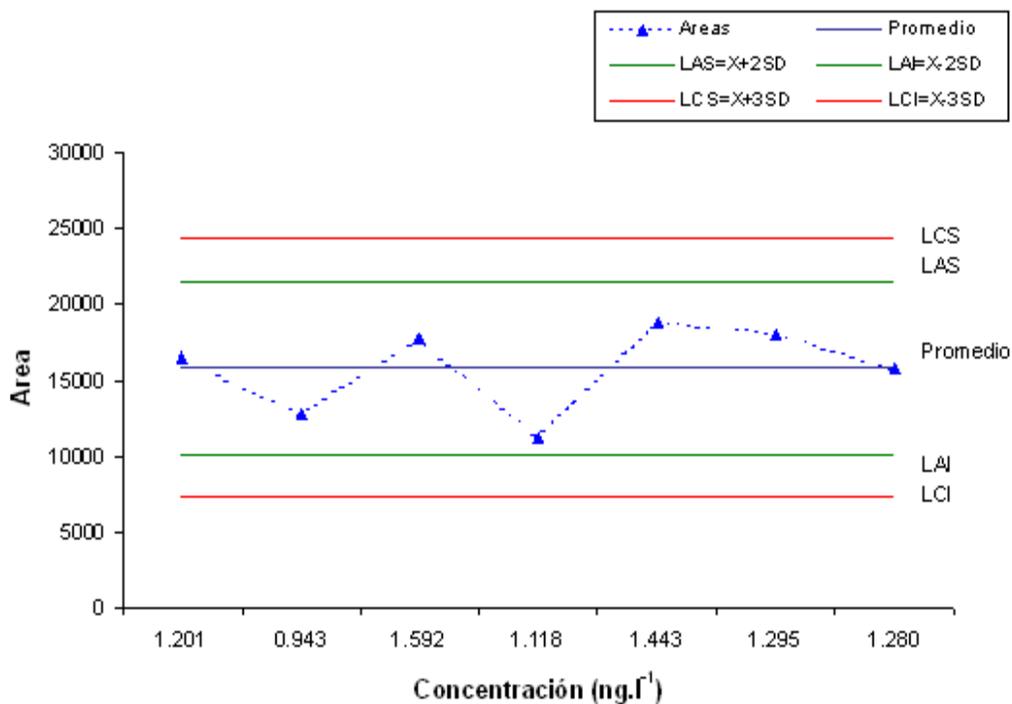


Gráfico N° 20: Gráficos de tarjetas de control Lindano

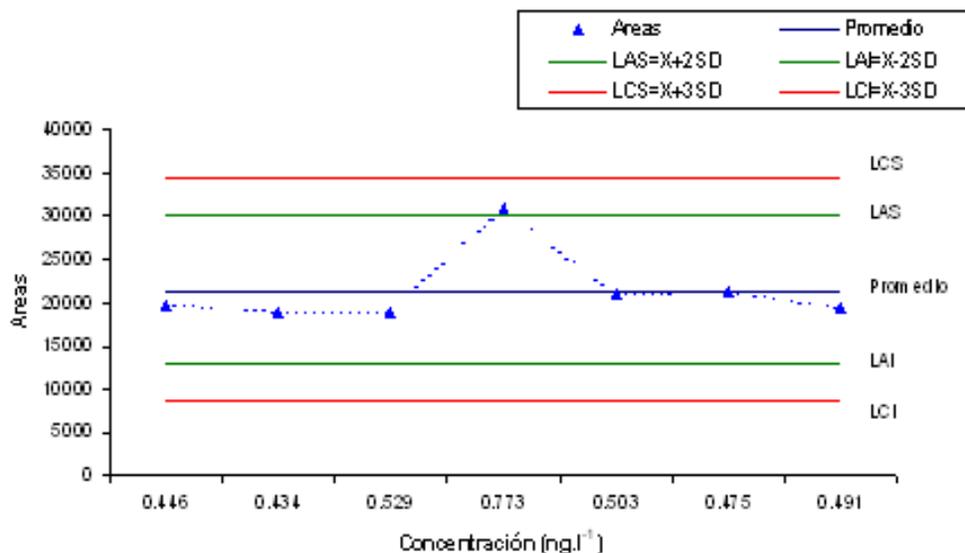


Gráfico N° 21: Gráficos de tarjetas de control δ-BHC

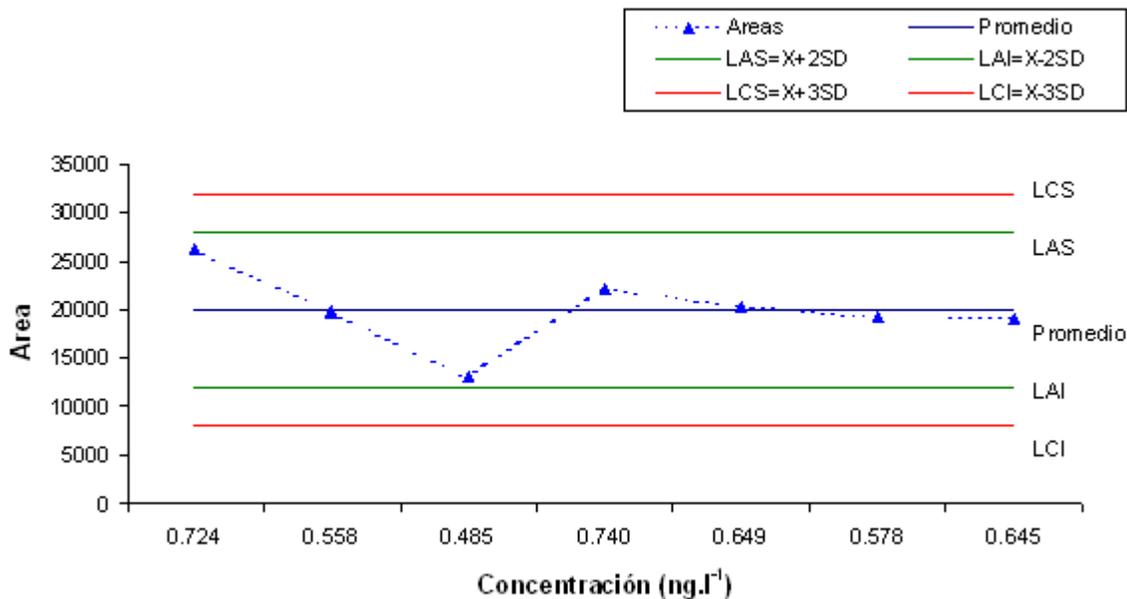


Gráfico N° 22: Gráficos de tarjetas de control Heptacloro

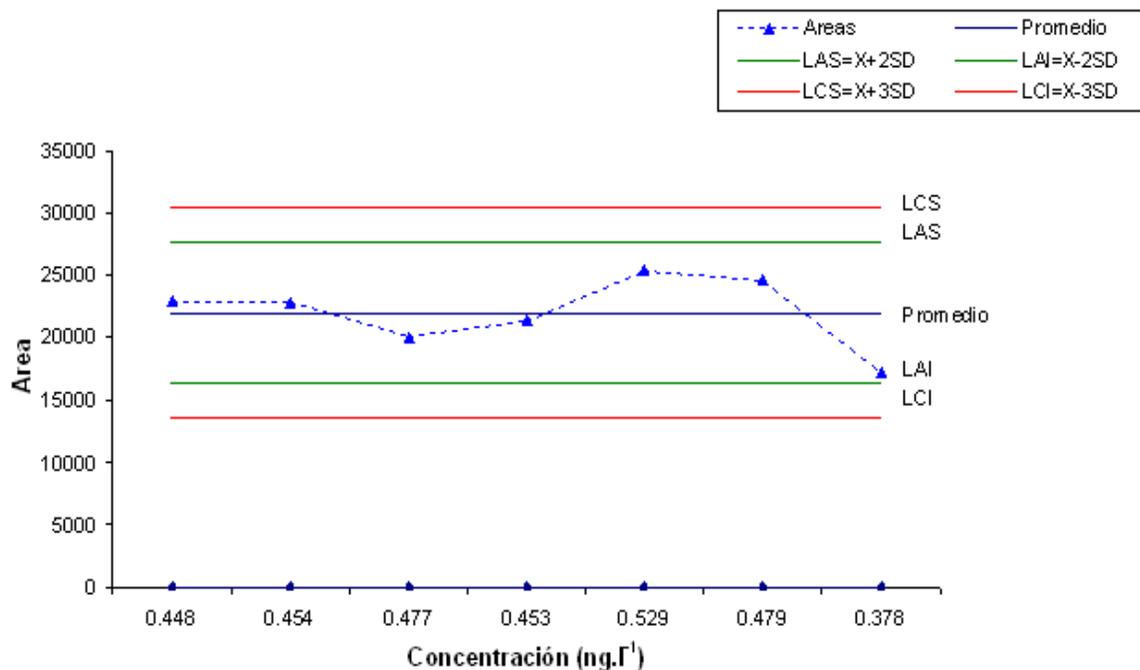


Gráfico N° 23: Gráficos de tarjetas de control Aldrín

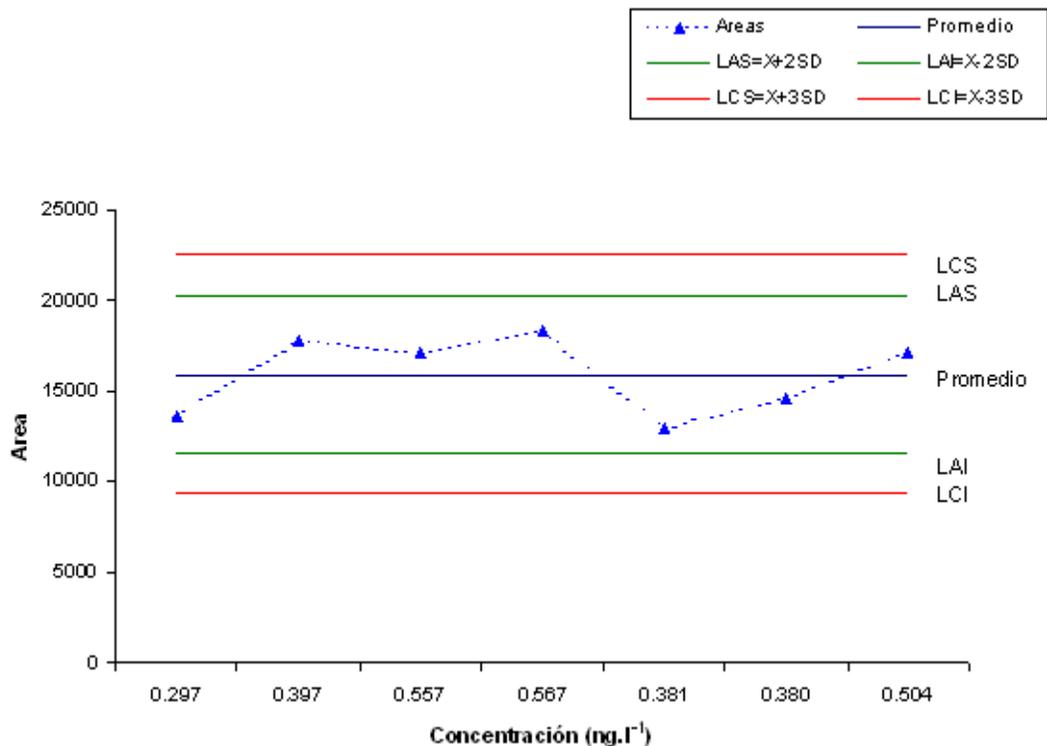


Gráfico N° 24: Gráficos de tarjetas de control Heptacloro-epóxido

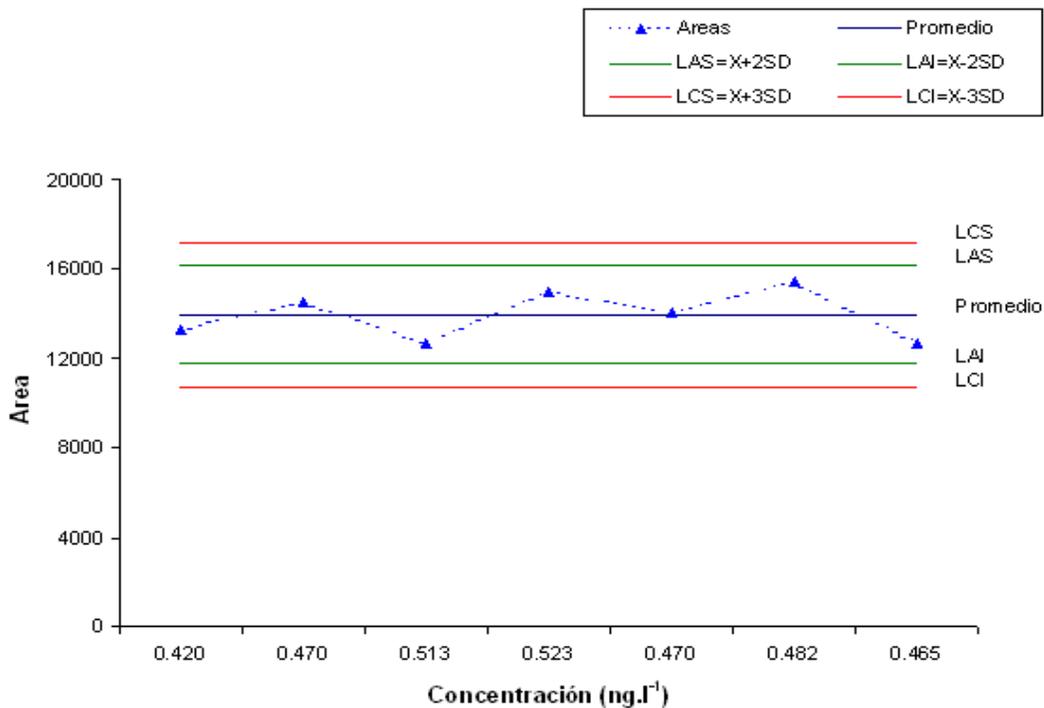


Gráfico N° 25: Gráficos de tarjetas de control α-Endosulfano

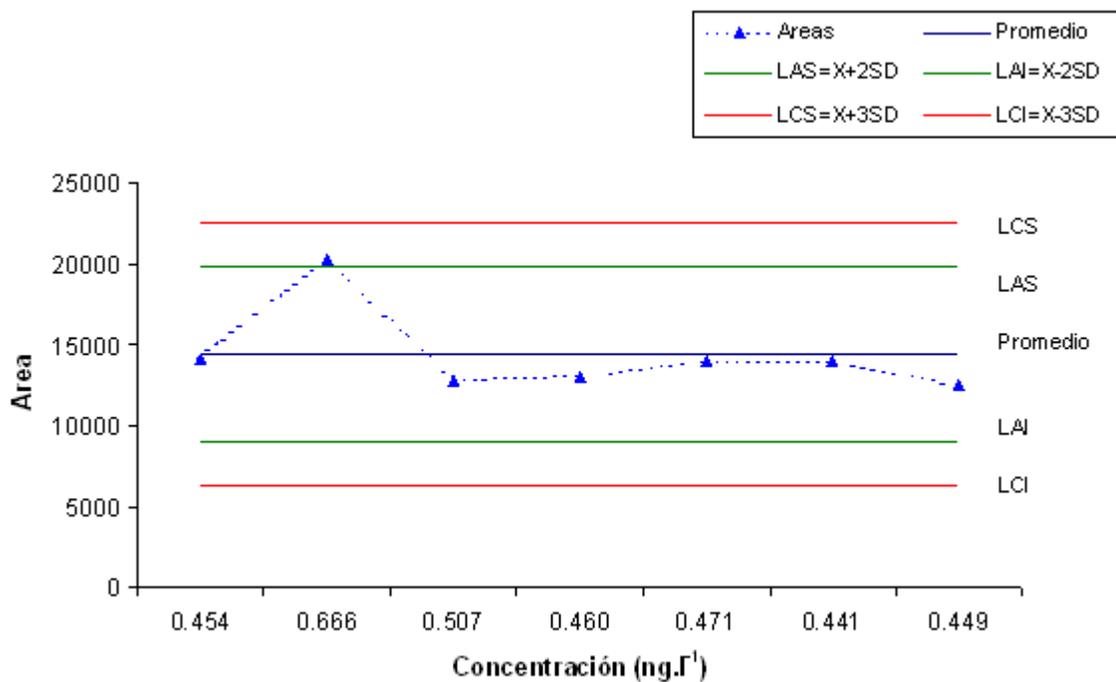


Gráfico N° 26: Gráficos de tarjetas de control Dieldrín

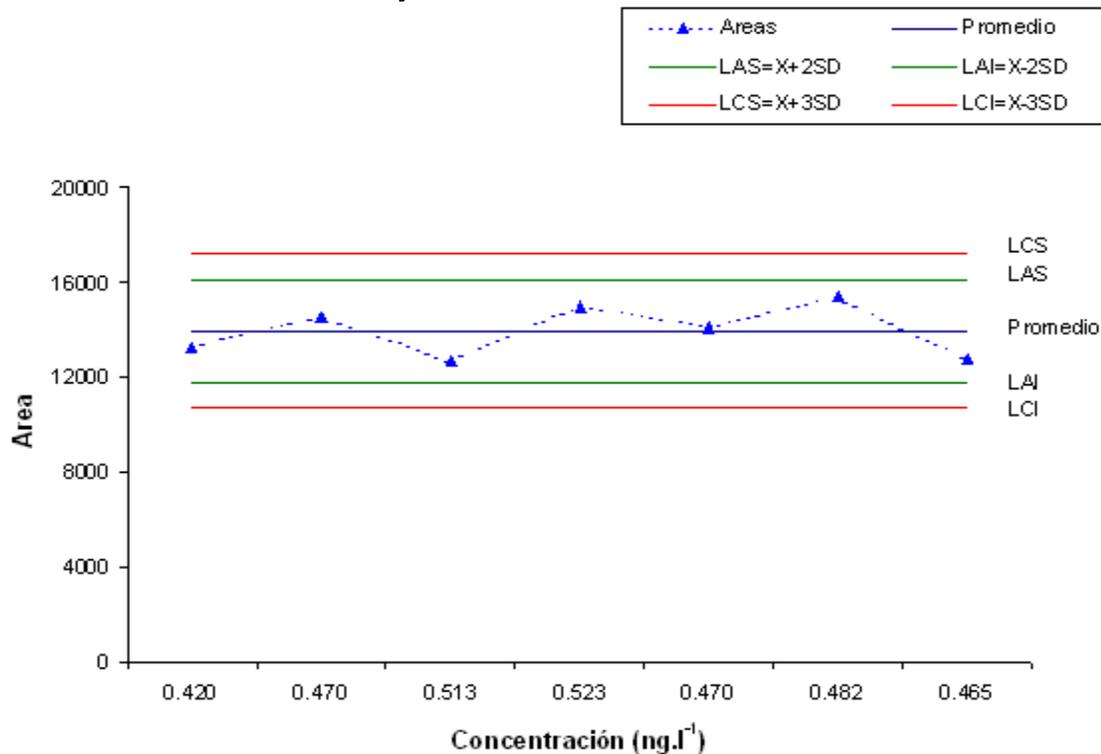


Gráfico N° 27: Gráficos de tarjetas de control p'p-DDE

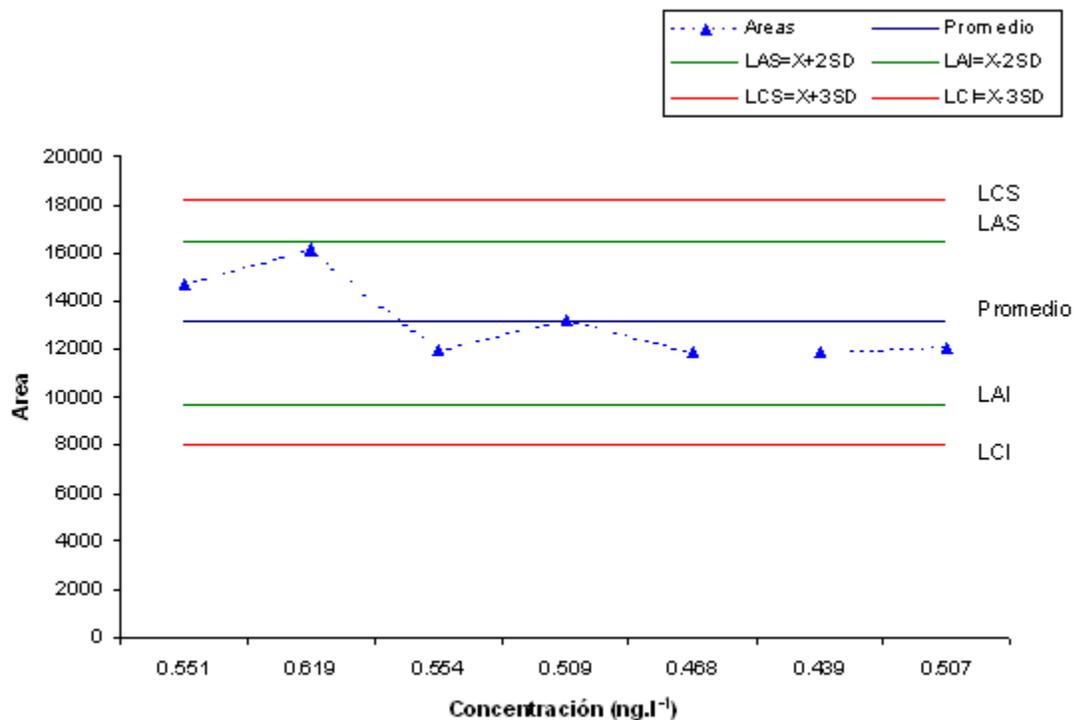


Gráfico N° 28: Gráficos de tarjetas de control β -Endosulfano

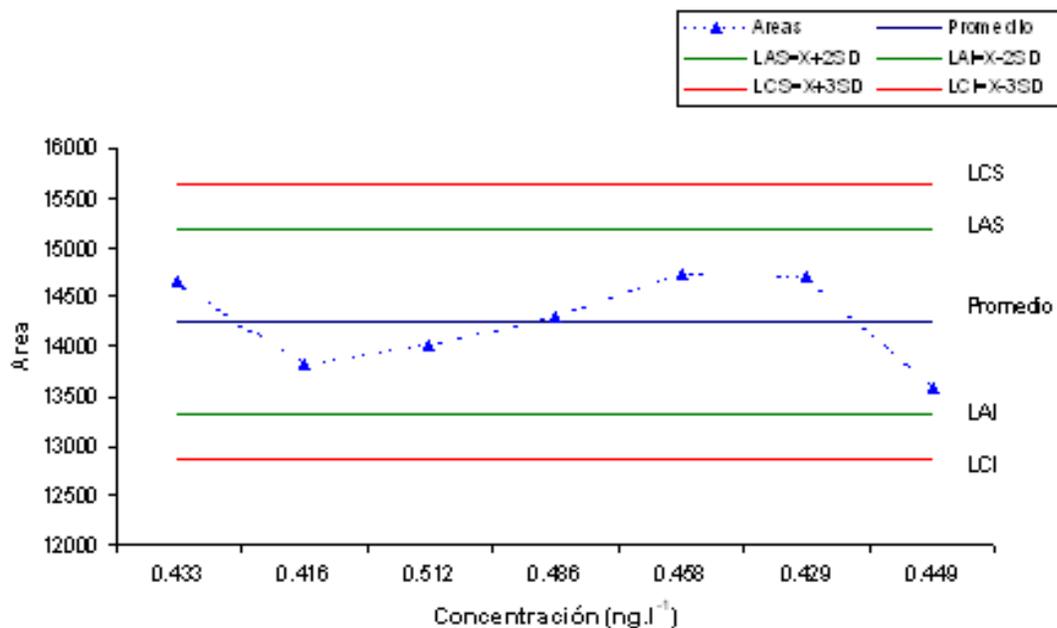
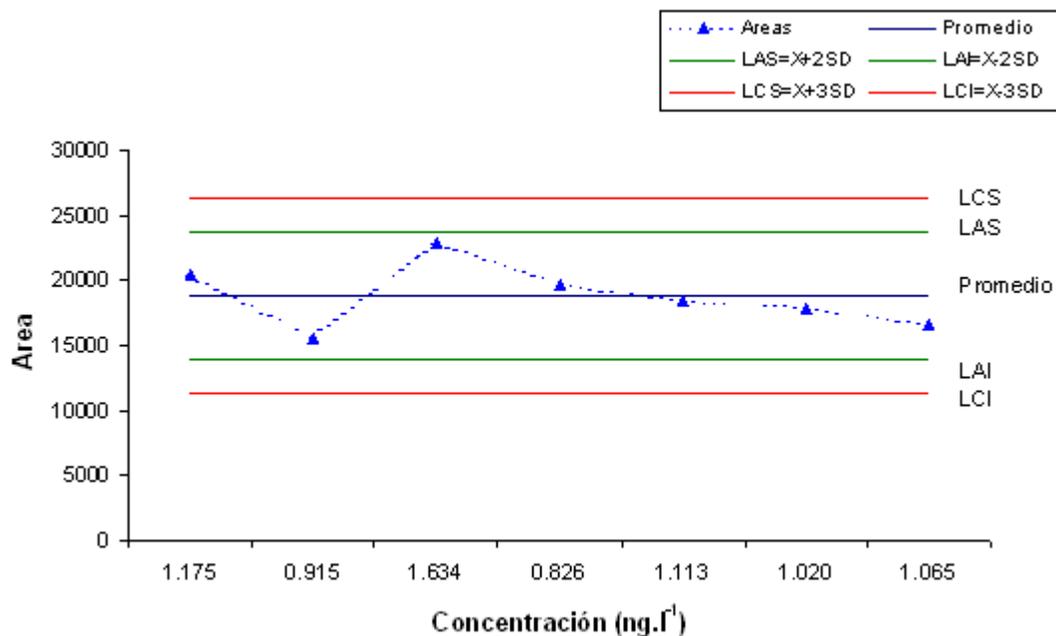


Gráfico N° 29: Gráficos de tarjetas de control p'p-DDT



Anexo 11.14. Tablas de las Concentraciones Obtenidas Utilizando el Material de Referencia Certificado (MRC) en Muestra de Agua Destilada.

Volumen agregado del MRC: 0,5 ml

Código	Plaguicida clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	31866	33381	95.46		
CG-08	α -BHC	10384	36298	91.71	1	0.312
	Lindano	17560	35357	91.71	1	0.542
	δ -BHC	14072	48174	91.71	1.5	0.478
	PP-DDD	14920	55809	91.71	2	0.583

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	26100	33381	78.19		
CG-08 Dpl	α -BHC	10856	36298	91.00	1	0.329
	Lindano	16774	35357	91.00	1	0.521
	δ -BHC	14982	48174	91.00	1.5	0.513
	PP-DDD	14539	55809	91.00	2	0.573

Volumen agregado del MRC: 0,75 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	31866	33381	95.46		
CG-09	α -BHC	15195	36298	89.72	1	0.467
	Lindano	23067	35357	89.72	1	0.727
	δ -BHC	22062	48174	89.72	1.5	0.766
	Heptacloro	12042	29264	89.72	1	0.459
	PP-DDD	25198	55809	89.72	2	1.006
	PP-DDT	16863	61150	89.72	2	0.615

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	26100	33381	78.19		
CG-09- Dpl	α -BHC	15775	36298	90.54	1	0.480
	Lindano	27160	35357	90.54	1	0.848
	δ -BHC	22980	48174	90.54	1.5	0.790
	Heptacloro	12556	29264	90.54	1	0.474
	PP-DDD	22365	55809	90.54	2	0.885
	PP-DDT	17365	61150	90.54	2	0.627

Volumen agregado del MRC: 2 mL

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	31866	34456	92.48		
CG-10	α -BHC	40163	69881	87.45	2	1.314
	Lindano	55265	72572	87.45	2	1.742
	δ -BHC	45414	97703	87.45	3	1.595
	Heptacloro	30015	48100	87.45	2	1.427
	Aldrín	19573	66426	87.45	2	0.674
	Heptacl-epóx	18073	52931	87.45	2	0.781
	PP-DDE	20144	67146	87.45	2	0.686
	PP-DDD	45031	120615	87.45	4	1.708
	PP-DDT	22456	92091	87.45	4	1.115

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% de recuperación	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	26100	34456	75.75		
CG-10- Dpl	α -BHC	54079	69881	123.24	2	1.256
	Lindano	76096	72572	123.24	2	1.702
	δ -BHC	55032	97703	123.24	3	1.371
	Heptacloro	36626	48100	123.24	2	1.236
	Aldrín	28243	66426	123.24	2	0.690
	Heptacl-epóx	22547	52931	123.24	2	0.691
	PP-DDE	24373	67146	123.24	2	0.589
	PP-DDD	61034	120615	123.24	4	1.642
	PP-DDT	29402	92091	123.24	4	1.036

Volumen agregado del MRC: 5 mL

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	31866	35438	89.92		
CG-11	α -BHC	112887	362883	100.72	10	3.089
	β -BHC	18433	177296	100.72	15	1.548
	Lindano	150087	343533	100.72	10	4.338
	δ -BHC	137279	465559	100.72	15	4.391
	Heptacloro	59141	218173	100.72	10	2.691
	Aldrín	32044	338065	100.72	10	0.941
	Heptacl-epóx	51493	269241	100.72	10	1.899
	PP-DDE	45240	334393	100.72	10	1.343
	PP-DDD	145134	565983	100.72	20	5.092
	PP-DDT	31415	286798	100.72	20	2.175

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	26100	35438	73.65		
CG-11- Dpl	α -BHC	114587	362883	106.25	10	2.972
	β -BHC	20802	177296	106.25	15	1.656
	Lindano	157603	343533	106.25	10	4.318
	δ -BHC	140065	465559	106.25	15	4.247
	Heptacloro	59542	218173	106.25	10	2.569
	Aldrín	29777	338065	106.25	10	0.829
	Heptacl-epóx	49498	269241	106.25	10	1.730
	PP-DDE	47410	334393	106.25	10	1.334
	PP-DDD	147833	565983	106.25	20	4.917
	PP-DDT	33457	286798	106.25	20	2.196

Volumen agregado del MRC: 7 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	31866	35438	89.92		
CG-12	α -BHC	163891	362883	107.57	10	4.198
	β -BHC	24768	177296	107.57	15	1.948
	Lindano	216919	343533	107.57	10	5.870
	δ -BHC	190409	465559	107.57	15	5.703
	Heptacloro	74602	218173	107.57	10	3.179
	Aldrín	61008	338065	107.57	10	1.678
	Heptacl-epóx	69737	269241	107.57	10	2.408
	PP-DDE	51941	334393	107.57	10	1.444
	PP-DDD	229198	565983	107.57	20	7.529
	PP-DDT	54166	286798	107.57	20	3.511

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	26100	35438	73.65		
CG-12- Duplicado	α -BHC	163140	362883	105.26	10	4.271
	β -BHC	26535	177296	105.26	15	2.133
	Lindano	213942	343533	105.26	10	5.917
	δ -BHC	190274	465559	105.26	15	5.824
	Heptacloro	72262	218173	105.26	10	3.147
	Aldrín	68065	338065	105.26	10	1.913
	Heptacl-epóx	69416	269241	105.26	10	2.449
	PP-DDE	56818	334393	105.26	10	1.614
	PP-DDD	210961	565983	105.26	20	7.082
	PP-DDT	53488	286798	105.26	20	3.544

Soluciones alcalinas

Volumen agregado del MRC: 0,75 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	37135	33381	111.25		
CG-09	Heptacloro	12191	29264	93.55	1	0.445
	Dieldrín	40283	67979	90.63	3	1.962

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	34128	46671	73.12		
CG-09- Dpl	Heptacloro	14077	29264	95.79	1	0.502
	Dieldrín	35511	67979	92.80	3	1.689

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración n final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	37135	34456	107.78		
CG-10	Heptacloro	34328	48100	103.20	2	1.383
	Aldrín	23084	66426	103.20	2	0.673
	Heptacl-epóx	22852	52931	103.20	2	0.837
	Dieldrín	46079	67979	103.20	3	1.971
	PP-DDE	83344	67146	103.20	4	4.811

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	36714	34456	106.55		
CG-10- Dpl	Heptacloro	27895	48100	100.99	2	1.148
	Aldrín	156563	66426	100.99	2	4.668
	Heptacl-epóx	20266	52931	100.99	2	0.758
	Dieldrín	48219	67979	100.99	3	2.107
	PP-DDE	50373	67146	100.99	4	2.971

Volumen agregado del MRC: 5 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	37135	35438	104.79		
CG-11	Heptacloro	61161	217173	88.67	10	3.176
	Aldrín	47276	338065	88.67	10	1.577
	Heptacl-epóx	51451	269241	88.67	10	2.155
	Dieldrín	85646	333674	88.67	10	2.895
	PP-DDE	213763	334393	88.67	10	7.209
	Endrín	19557	197196	88.67	10	1.118

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	31625	35438	89.24		
CG-11- Dpl	Heptacloro	50797	217173	86.72	10	2.697
	Aldrín	31214	338065	86.72	10	1.065
	Heptacl-epóx	49053	269241	86.72	10	2.101
	Dieldrín	76262	333674	86.72	10	2.635
	PP-DDE	115335	334393	86.72	10	3.977
	Endrín	16453	197196	86.72	10	0.962

Volumen agregado del MRC: 7 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	37135	35438	104.79		
CG-12	Heptacloro	82797	218173	94.82	10	4.002
	Aldrín	61785	338065	94.82	10	1.927
	Heptacl-epóx	73021	269241	94.82	10	2.860
	Dieldrín	110747	333674	94.82	10	3.500
	PP-DDE	258821	334393	94.82	10	8.163
	Endrín	23093	197196	94.82	10	1.235

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	36714	35438	103.60		
CG-12- Dpl	Heptacloro	67632	218173	91.61	10	3.384
	Aldrín	42957	338065	91.61	10	1.387
	Heptaclo-epóx	71535	269241	91.61	10	2.900
	Dieldrín	101629	333674	91.61	10	3.325
	PP-DDE	147618	334393	91.61	10	4.819
	Endrín	22616	197196	91.61	10	1.252

Anexo 11.15. Tablas de las Concentraciones Obtenidas Utilizando el Material de Referencia Certificado (MRC) en Muestras de Agua Potable.

Soluciones ácidas

Volumen agregado del MRC: 0,5 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	35794	36301	98.60		
CG-13	α -BHC	11239	37707	91.71	1	0.33
	Lindano	15274	35843	91.71	1	0.46
	δ -BHC	16776	50307	91.71	1.5	0.55
	PP-DDD	15885	63799	91.71	2	0.54

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	28980	36301	79.83		
CG-13- Dpl	α -BHC	11494	37707	91.00	1	0.33
	Lindano	15877	35843	91.00	1	0.49
	δ -BHC	16720	50307	91.00	1.5	0.55
	PP-DDD	15771	63799	91.00	2	0.54

Volumen agregado del MRC: 0,75 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	35794	38672	92.56		
CG-14	α -BHC	15583	38800	89.72	1	0.448
	Lindano	23048	38785	89.72	1	0.662
	δ -BHC	22677	52814	89.72	1.5	0.718
	Heptacloro	11632	28956	89.72	1	0.448
	PP-DDD	26042	62228	89.72	2	0.933
	PP-DDT	16376	48953	89.72	2	0.746

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	28980	33381	86.82		
CG-14- Dpl	α -BHC	15369	38800	90.54	1	0.438
	Lindano	22801	38785	90.54	1	0.649
	δ -BHC	21490	52814	90.54	1.5	0.674
	Heptacloro	11825	28956	90.54	1	0.451
	PP-DDD	27105	62228	90.54	2	0.962
	PP-DDT	16591	48953	90.54	2	0.749

Volumen agregado del MRC: 2 mL

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27896	36299	76.85		
CG-15	Heptacloro	28043	49037	103.20	2	1.108
	Aldrín	13951	74615	103.20	2	0.362
	Heptacl-epóx	20114	60963	103.20	2	0.639
	Dieldrín	27988	75807	103.20	3	1.073
	PP-DDE	51804	76411	103.20	4	2.628

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	28980	36299	79.84		
CG-15- Dpl	α -BHC	50054	80507	123.24	2	1.009
	Lindano	87655	75605	123.24	2	1.882
	δ -BHC	75513	103287	123.24	3	1.780
	Heptacloro	35851	49037	123.24	2	1.187
	Aldrín	28034	74615	123.24	2	0.610
	Heptacl-epóx	27224	60963	123.24	2	0.725
	PP-DDE	39925	76411	123.24	2	0.848
	PP-DDD	66351	133901	123.24	4	1.608
	PP-DDT	27856	87500	123.24	4	1.033

Volumen agregado del MRC: 5 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	35794	38510	92.95		
CG-16	α -BHC	119398	396243	100.72	10	2.992
	β -BHC	18010	192131	100.72	15	1.396
	Lindano	155257	371929	100.72	10	4.144
	δ -BHC	143490	508276	100.72	15	4.204
	Heptacloro	61338	224384	100.72	10	2.714
	Aldrín	36538	373888	100.72	10	0.970
	Heptacl-epóx	51816	294137	100.72	10	1.749
	PP-DDE	66548	366133	100.72	10	1.805
	PP-DDD	171184	618958	100.72	20	5.492
	PP-DDT	41049	323346	100.72	20	2.521

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	28980	38510	75.25		
CG-16- Dpl	α -BHC	119056	396243	106.25	10	2.828
	β -BHC	17374	192131	106.25	15	1.277
	Lindano	157754	371929	106.25	10	3.992
	δ -BHC	142220	508276	106.25	15	3.950
	Heptacloro	62430	224384	106.25	10	2.619
	Aldrín	38148	373888	106.25	10	0.960
	Heptacl-epóx	54822	294137	106.25	10	1.754
	PP-DDE	68143	366133	106.25	10	1.752
	PP-DDD	180092	618958	106.25	20	5.477
	PP-DDT	39937	323346	106.25	20	2.325

Volumen agregado del MRC: 7ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	35794	38510	92.95		
CG-17	α -BHC	162800	396243	107.57	10	3.819
	β -BHC	28545	192131	107.57	15	2.072
	Lindano	271588	371929	107.57	10	6.788
	δ -BHC	201201	508276	107.57	15	5.520
	Heptacloro	73226	224384	107.57	10	3.034
	Aldrín	81122	373888	107.57	10	2.017
	Heptacl-epóx	67798	294137	107.57	10	2.143
	PP-DDE	90371	366133	107.57	10	2.294
	PP-DDD	227211	618958	107.57	20	6.825
	PP-DDT	56092	323346	107.57	20	3.225

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	28980	38510	75.25		
CG-17- Dpl	α -BHC	165999	396243	105.26	10	3.980
	β -BHC	23765	192131	105.26	15	1.763
	Lindano	252475	371929	105.26	10	6.449
	δ -BHC	200678	508276	105.26	15	5.627
	Heptacloro	70579	224384	105.26	10	2.988
	Aldrín	82980	373888	105.26	10	2.109
	Heptacl-epóx	65969	294137	105.26	10	2.131
	PP-DDE	91411	366133	105.26	10	2.372
	PP-DDD	224093	618958	105.26	20	6.879
	PP-DDT	55601	323346	105.26	20	3.267

Soluciones alcalinas

Volumen agregado del MRC: 0,75 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27896	38672	72.13		
CG-14	Heptacloro	11658	28956	93.55	1	0.430
	Dieldrín	17704	38920	90.63	3	1.506

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27721	38672	71.68		
CG-14- Dpl	Heptacloro	11806	28956	95.79	1	0.426
	Dieldrín	17904	38920	92.80	3	1.487

Volumen agregado del MRC: 2 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27896	36299	76.85		
CG-15	Heptacloro	28043	49037	103.20	2	1.108
	Aldrín	13951	74615	103.20	2	0.362
	Heptacl-epóx	20114	60963	103.20	2	0.639
	Dieldrín	27988	75807	103.20	3	1.073
	PP-DDE	51804	76411	103.20	4	2.628

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27721	36299	76.37		
CG-15- Dpl	Heptacloro	29805	49037	100.99	2	1.204
	Aldrín	15962	74615	100.99	2	0.424
	Heptacl-epóx	17907	60963	100.99	2	0.582
	Dieldrín	22938	75807	100.99	3	0.899
	PP-DDE	50723	76411	100.99	4	2.629

Volumen agregado del MRC: 5 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27896	38510	72.44		
CG-16	Heptacloro	65352	224384	88.67	10	3.285
	Aldrín	37088	373822	88.67	10	1.119
	Heptacl-epóx	53286	294137	88.67	10	2.043
	Dieldrín	68622	363888	88.67	10	2.127
	PP-DDE	240708	366133	88.67	10	7.414
	Endrín	15025	121414	88.67	10	1.396

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27721	38510	71.98		
CG-16- Dpl	Heptacoloro	56487	224384	86.72	10	2.903
	Aldrín	39725	373822	86.72	10	1.225
	Heptacl-epóx	58898	294137	86.72	10	2.309
	Dieldrín	62361	363888	86.72	10	1.976
	PP-DDE	135638	366133	86.72	10	4.272
	Endrín	17475	121414	86.72	10	1.660

Volumen agregado del MRC: 7 ml

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	27896	38510	72.44		
CG-17	Heptacoloro	89641	224384	94.82	10	4.213
	Aldrín	130933	373822	94.82	10	3.694
	Heptacl-epóx	71757	294137	94.82	10	2.573
	Dieldrín	117993	363888	94.82	10	3.420
	PP-DDE	319142	366133	94.82	10	9.193
	Endrín	35025	121414	94.82	10	3.042

Código	Plaguicida Clorado	Área (Muestra)	Área (Sol. trab)	% Rec (HCB)	Concentración Sol. trab. ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Concentración final (ng.l^{-1})
Blanco	HCB	36714	38510	95.34		
CG-17- Dpl	Heptacoloro	59135	224384	91.61	10	2.877
	Aldrín	21712	373822	91.61	10	0.634
	Heptacl-epóx	66720	294137	91.61	10	2.476
	Dieldrín	118024	363888	91.61	10	3.541
	PP-DDE	173541	366133	91.61	10	5.174
	Endrín	37475	121414	91.61	10	3.369

Anexo 11.16. Límites Máximos Permisibles de Plaguicidas Organoclorados en Agua Potable (Normas EPA del año 2 002).

Plaguicidas clorados	Matriz agua	
	$\mu\text{g.l}^{-1}$	ng.l^{-1}
α -BHC	0,0026	2,6
β -BHC	0,0091	9,1
δ -BHC	0,019	19
Lindano	0,019	19
Heptacloro	0,000079	0,079
Heptacl-epóx	0,000039	0,039
α -Endosulfano	62	62000
β -Endosulfano	62	62000
Aldrín	0,000049	0,049
Dieldrín	0,000052	0,052
Endrín	0,76	760
PP-DDE	0,00022	0,22
PP-DDD	0,00031	0,31
PP-DDT	0,00022	0,22

Tomado de la EPA Nacional Recommended Water Quality Criteria: 2002. Página N° 18.

Anexo 11.17. Valores Críticos de F para una Prueba de dos Colas ($p = 0,05$)

$v_2 \backslash v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647,8	799,5	864,2	899,6	921,8	937,1	948,2	956,7	963,3	968,6	976,7	984,9	993,1
2	38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37	39,39	39,40	39,41	39,43	39,45
3	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62	14,54	14,47	14,42	14,34	14,25	14,17
4	12,22	10,65	9,979	9,605	9,364	9,197	9,074	8,980	8,905	8,844	8,751	8,657	8,560
5	10,01	8,434	7,764	7,388	7,146	6,978	6,853	6,757	6,681	6,619	6,525	6,428	6,329
6	8,813	7,260	6,599	6,227	5,988	5,820	5,695	5,600	5,523	5,461	5,365	5,269	5,168
7	8,073	6,542	5,890	5,523	5,285	5,119	4,995	4,899	4,823	4,761	4,666	4,568	4,467
8	7,571	6,059	5,416	5,053	4,817	4,652	4,529	4,433	4,357	4,295	4,200	4,101	3,999
9	7,209	5,715	5,078	4,718	4,484	4,320	4,197	4,102	4,026	3,964	3,868	3,769	3,667
10	6,937	5,456	4,826	4,468	4,236	4,072	3,950	3,855	3,779	3,717	3,621	3,522	3,419
11	6,724	5,256	4,630	4,275	4,044	3,881	3,759	3,664	3,588	3,526	3,430	3,330	3,226
12	6,554	5,096	4,474	4,121	3,891	3,728	3,607	3,512	3,436	3,374	3,277	3,177	3,073
13	6,414	4,965	4,347	3,996	3,767	3,604	3,483	3,388	3,312	3,250	3,153	3,053	2,948
14	6,298	4,857	4,242	3,892	3,663	3,501	3,380	3,285	3,209	3,147	3,050	2,949	2,844
15	6,200	4,765	4,153	3,804	3,576	3,415	3,293	3,199	3,123	3,060	2,963	2,862	2,756
16	6,115	4,687	4,077	3,729	3,502	3,341	3,219	3,125	3,049	2,986	2,889	2,788	2,681
17	6,042	4,619	4,011	3,665	3,438	3,277	3,156	3,061	2,985	2,922	2,825	2,723	2,616
18	5,978	4,560	3,954	3,608	3,382	3,221	3,100	3,005	2,929	2,866	2,769	2,667	2,559
19	5,922	4,508	3,903	3,559	3,333	3,172	3,051	2,956	2,880	2,817	2,720	2,617	2,509
20	5,871	4,461	3,859	3,515	3,289	3,128	3,007	2,913	2,837	2,774	2,676	2,573	2,464

v_1 : número de grados de libertad del numerador y,

v_2 : número de grados de libertad del denominador.

Tomado de Miller J. N. Y Miller J. C. (1993). "Estadística para la química analítica". Estados Unidos; Addison-Wesley Iberoamericana. Segunda edición. Página N° 180.

Anexo 11.18. Valores Certificado del Material de Referencia para Análisis de Plaguicidas Organoclorados en Agua.

PriorityPollutn™/CLP Organic Water Lot No. 581



ENVIRONMENTAL
RESOURCE ASSOCIATES
ARVADA, COLORADO 1-800-372-0122

Certification

page.2

PriorityPollutn™/CLP Organic Water

Quality Control Standards

Catalog No. PP-41

Lot No. 581

Parameter	Certified Value	Performance Acceptance Limits™
PESTICIDES (Catalog No. 713)	µg/l	µg/l
Aldrin	2.19	1.14 - 2.70
alpha-BHC	3.92	2.18 - 4.99
beta-BHC	1.32	0.704 - 1.67
delta-BHC	4.99	2.20 - 6.41
gamma BHC(Lindane)	5.20	2.93 - 6.76
alpha-Chlordane	2.61	1.58 - 3.23
4,4'-DDD	6.98	4.29 - 9.06
4,4'-DDE	3.09	1.80 - 3.87
4,4'-DDT	9.19	5.34 - 11.5
Dieldrin	2.12	1.31 - 2.74
Endrin	0.885	0.554 - 1.14
Heptachlor	5.02	2.27 - 6.22
Heptachlor epoxide	1.80	1.11 - 2.20
Methoxychlor	5.86	3.34 - 7.89
PCBs (Catalog No. 714)	µg/l	µg/l
Aroclor 1254	2.61	1.56 - 3.28

The **Certified Values** are equal to 100% of the parameters in the indicated standard.

The **Performance Acceptance Limits (PALs™)** are listed as guidelines for acceptable analytical results given the limitations of the USEPA methodologies commonly used to determine these parameters and closely approximate the 95% confidence interval. The PALs™ are based on data generated by your peer laboratories in ERA's InterLaB™ program using the same samples you are analyzing and data from USEPA methods, WP, WS and CLP interlaboratory studies. If your result falls outside of the PALs™, ERA recommends that you investigate potential sources of error in your preparation and/or analytical procedures. For further technical assistance, call ERA at 1-800-372-0122.

Gráfico N° 29: CG-08 ácidas

Compuestos	Tiempo de retención
α-BHC	22,421
HCB	22,770
Lindano	24,183
δ-BHC	25,572
Heptacloro	27,877
p,p'-DDE	34,975

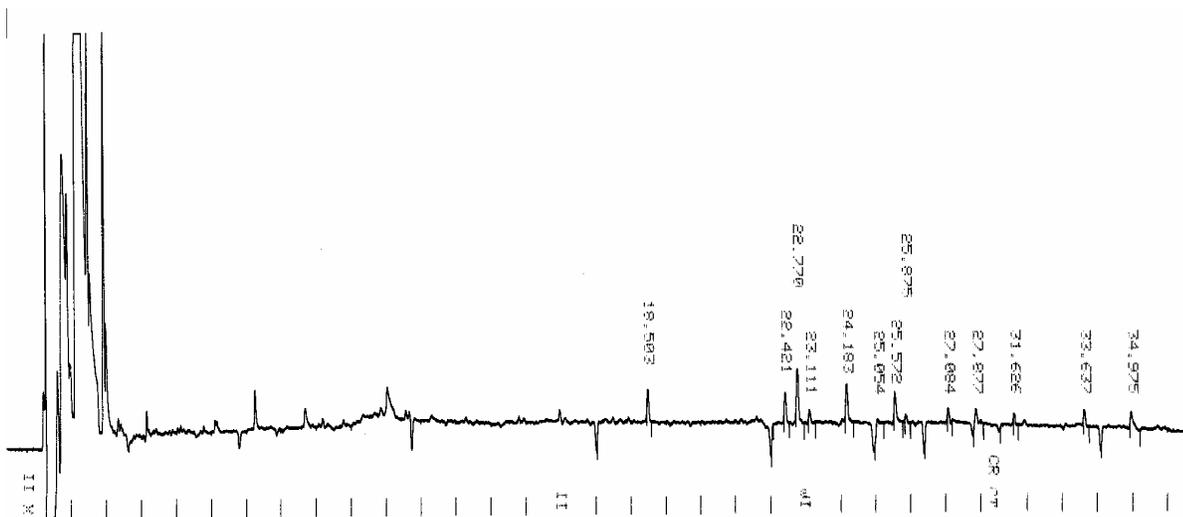


Gráfico N° 30: CG-08 alcalinas

Compuestos	Tiempo de retención
HCB	22,761
Dieldrín	34,763
p,p'-DDE	34,966

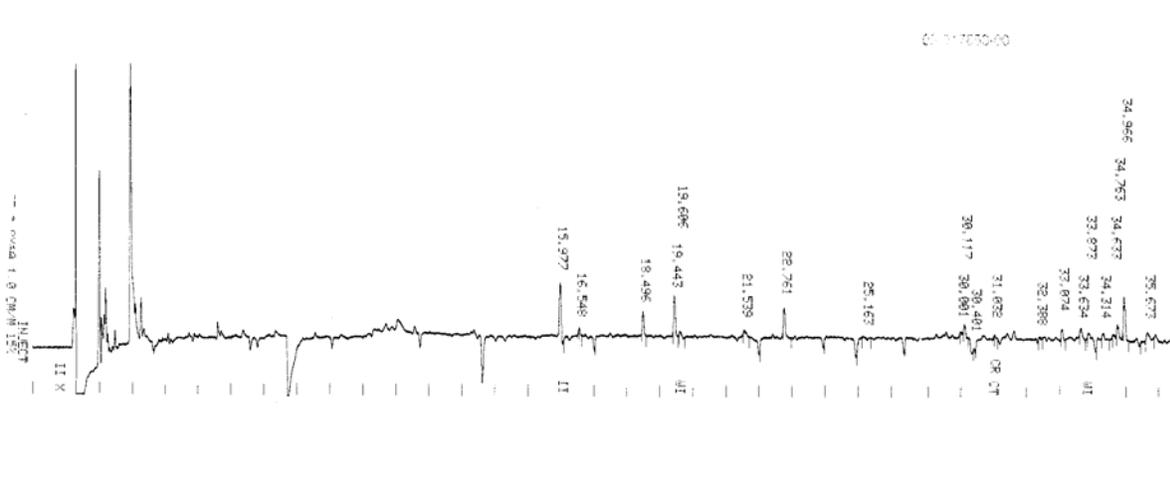


Gráfico N° 31: CG-09 ácida

Compuestos	Tiempo de retención
α-BHC	22,419
HCB	22,768
B-BHC	24,041
Lindano	24,182
δ-BHC	25,570
Heptacloro	27,877
Aldrín	29,572
Heptacloro-epóxido	31,632
p,p'-DDE	34,974

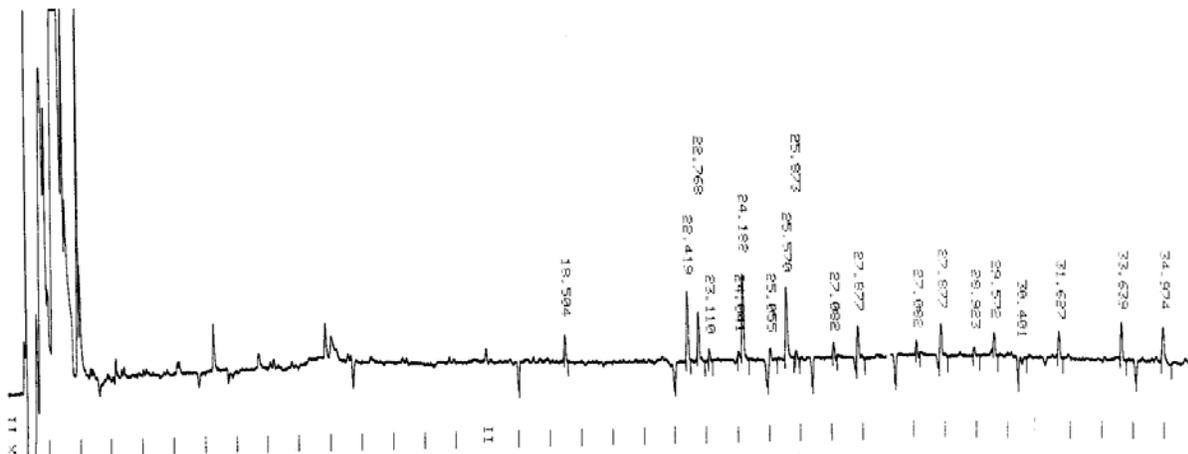


Gráfico N° 30: CG-09 alcalinas

Compuestos	Tiempo de retención
HCB	22,759
Heptacloro	27,870
Aldrín	29,565
Heptacloro – epóxido	31,619
Dieldrín	34,770
p,p'-DDE	34,966

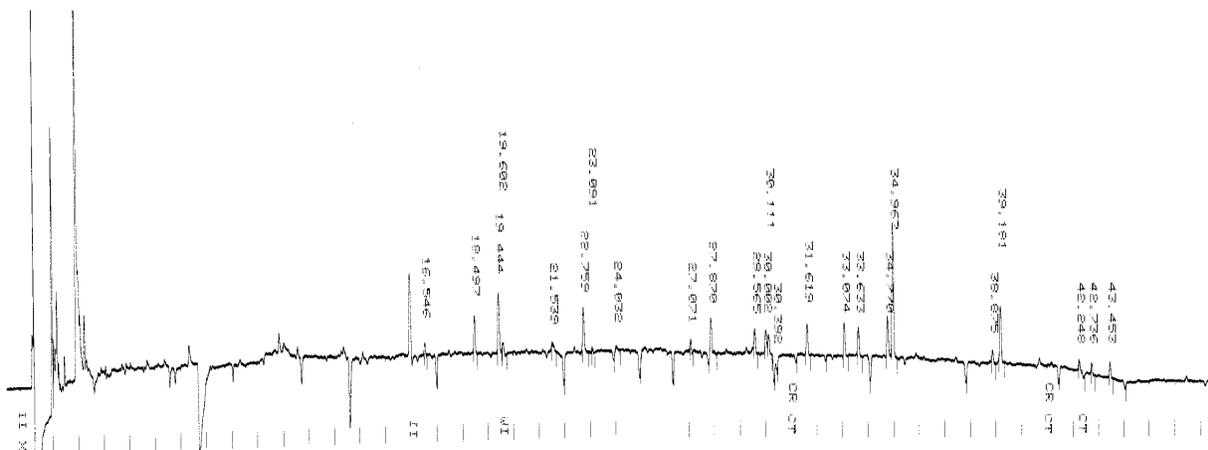


Gráfico N° 31: CG-10 ácida

Compuestos	Tiempo de retención
α-BHC	22,424
HCB	22,769
B-BHC	24,041
Lindano	24,183
δ-BHC	25,571
Heptacloro	27,880
Aldrín	29,573
Heptacloro-epóxido	31,630
p,p'-DDE	34,978
p,p'-DDD	37,186
p,p'-DDT	39,199

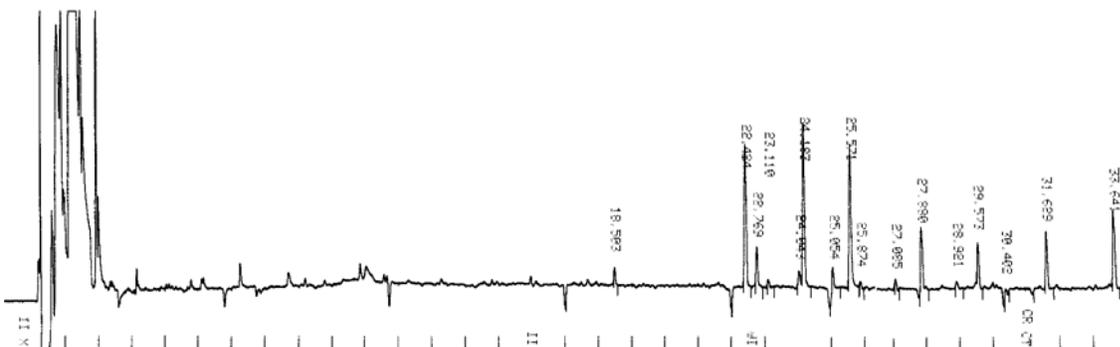


Gráfico N° 30: CG-10 alcalinas

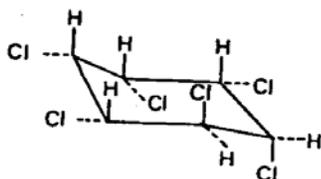
Compuestos	Tiempo de retención
HCB	22,761
Heptacloro	27,873
Aldrín	29,566
Heptacloro – epóxido	31,623
Dieldrín	34,777
p,p'-DDE	34,971
Endrín	35,874



Anexo 11.20. Estructuras de los Compuestos Organoclorados

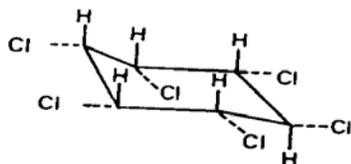
Nombre Común	Estructura	Fórmula y peso molecular	Nomenclatura
--------------	------------	--------------------------	--------------

a.

 α -BHC
 $C_6H_6Cl_6$
(290.8)

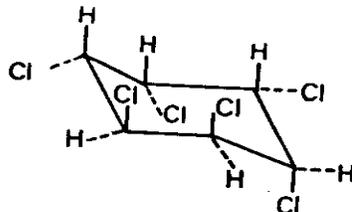
 α -1,2,3,4,5,6-
Hexachlorocyclohexane

b.

 β -BHC
 $C_6H_6Cl_6$
(290.8)

 β -1,2,3,4,5,6-
Hexachlorocyclohexane

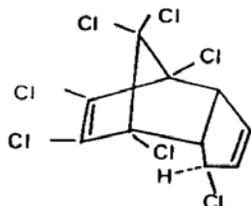
c.

 γ -BHC
(lindane)
(active form)

 $C_6H_6Cl_6$
(290.8)

 γ -1,2,3,4,5,6-
Hexachlorocyclohexane

d.

Heptachlor


 $C_{10}H_2Cl_7$
(373.3)

1,4,5,6,7,8,8-Hexachlor-3^a,4,7,7^a-
tetrahydro-4,7-methanoindene or
1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-4,7-
endomethylene-3^a,4,7,7^a-
tetrahydroindene

Nombre Común	Estructura	Fórmula y peso molecular	Nomenclatura
e.			
Aldrin		$C_{12}H_8Cl_6$ (364.9)	1,2,3,4,10,10-Hexachloro-1,4,4 ^a ,5,8,8 ^a -hexahydro-endo-1,4-exo-5,8-dimethanonaphthalene
f.			
Heptachlor epoxide		$C_{10}H_5Cl_7O$ (389.3)	2,3-epoxy-1,4,5,6,7,8,8-Heptachloro-3 ^a ,4,7,7 ^a -tetrahydro-4,7-methanoindene
g.			
α -Endosulfan (Thiodan - I)		$C_8H_6Cl_6O_2S$ (406.9)	6,7,8,9,10,10-Hexachloro-1,5,5 ^a ,6,9,9 ^a -hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide (α -isomer)cyclohexane
h.			
<i>p,p'</i> -DDE		$C_{14}H_9Cl_3$ (318.1)	1,1-Dicloro-2,2-bis (p-chloro-phenyl)-ethylene

Nombre Común	Estructura	Fórmula y peso molecular	Nomenclatura
i. Dieldrin (HEOD)		$C_{12}H_8Cl_6O$ (380.9)	1,2,3,4,10,10-Hexachloro— exo-6,7-epoxy- 1,4,4 ^a ,5,6,7,8,8 ^a -octahidr-1,4- endo, exo-5,8- dimethanonaphthalene
j. Endrin		$C_{12}H_8Cl_6O$ (380.9)	1,2,3,4,10,10-Hexachloro- exo-6,7-epoxy- 1,4,4 ^a ,5,6,7,8,8 ^a -octahidro- 1,4-endo-5,8- dimethanonaphthalene
k. β -Endosulfan (Thiodan - II)		$C_9H_6Cl_6O_2S$ (406.9)	6,7,8,9,10,10-Hexachloro- 1,5,5 ^a ,6,9,9 ^a -hexahidro-6,9- methano-2,4,3- benzodioxathiepin-3-oxide, (β - isomer)
l. p,p' -DDD (TDE)		$C_{14}H_{10}Cl_4$ (320.1)	1,1-Dichloro-2,2-bis (p-chloro- phenyl) ethane
m. p,p' -DDT		$C_{14}H_9Cl_5$ (354.5)	1,1,1-trichloro-2,2-bis (p- chlorophenyl)-ethane

Glosario

Aseguramiento de la calidad: Todas las actividades planificadas y sistemáticas implementada dentro del sistema de calidad, y evidencias como necesarias para dar adecuada confianza de que una entidad cumplirá los requisitos de calidad.

Calibración: Establecer las funciones matemáticas para que las magnitudes que lee el instrumento se expresen en las unidades de la magnitud objetivo y cumplir con la incertidumbre apropiada para cumplir con la del método.

Calidad: La totalidad de las características de una entidad que le otorgan su actitud para satisfacer necesidades establecidas e implícitas.

Compatibilidad: La actitud de las entidades para ser utilizadas en forma conjunta en las condiciones específicas para satisfacer los requisitos pertinentes.

Control de calidad: Son técnicas de operación y actividades usadas para cumplir con los requerimientos de calidad.

Criterio de aceptación: Valor o intervalo de una especificación o propiedad que define como apta.

Embudos: Se usan para separar sólidos de líquidos, utilizando un medio filtrante. Las hay de tallo largo para filtración rápida y de tallo corto para filtración lenta, se encuentran en diferentes diámetros.

Ensayo: Operación técnica que consiste en la determinación de una o más características de un determinado producto, material, equipo, organismo, fenómeno, proceso o servicio de acuerdo con un procedimiento o método especificado.

Intervalo: El intervalo de trabajo de un método está determinado por el examen de muestra con diferentes concentraciones del analito y determinando el intervalo de concentraciones para las cuales se obtiene una incertidumbre aceptable.

Límite de cuantificación: Es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de incertidumbre.

Límite de detección: Menor contenido que se puede medir con una certeza determinada.

Linealidad: Para métodos cuantitativos está determinada por la medida de una muestra de concentraciones del analito que incluyen en el intervalo precisado por el método.

Incertidumbre de medida: parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza el intervalo en que podría encontrarse el valor con probabilidad definida.

Material de referencia: Material o sustancia cuyas propiedades en términos de valores son suficientemente homogéneas y bien establecidas para ser usadas en la calibración de aparatos, para la evaluación de la medida de un método, o para asignar valores para una materia.

Matraces: Se emplea para contener, calentar o evaporar sustancias líquidas; debido a su forma, los líquidos llegan más pronto a la ebullición.

Media: Es la suma de todos los valores dividido por el número de casos n.

Método: Procedimiento normalizado de trabajo concerniente al ensayo que aplica incertidumbre de la medida: Optimización: Operación destinada a ajustar los parámetros de operación para que logre las especificaciones requeridas o máximas.

Muestra: Es una pequeña parte de la población elegida adecuadamente para que sea representativa del total de la población.

Nivel de confianza: La probabilidad de que el valor de la magnitud a medir permanezca dentro de la amplitud del rango de incertidumbre.

Pipetas: Se utilizan para medir volúmenes con gran exactitud. Las hay volumétricas y graduadas.

Población: Es el conjunto total de individuos o sucesos que queremos estudiar.

Probetas: Están graduadas y se utilizan para medir volúmenes de líquidos. Las hay de diferentes capacidades.

Precisión: Es la conformidad entre los resultados de análisis químicos ambientales independientes y que generalmente se expresan en término de desviación estándar; esta depende de la concentración del analito y de las condiciones en las cuales se hace el cálculo.

Procedimientos: Manera específica de realizar una actividad.

Producto: El resultado de actividades y procesos.

Repetibilidad: Es un tipo de precisión que relaciona las medidas hechas bajo condiciones de repetibilidad: el mismo método; el mismo material; el mismo operador; el mismo laboratorio; dentro de un periodo muy estrecho en que se efectúa el análisis.

Reproducibilidad: Es un concepto de precisión relacionada con las medidas hechas bajo condiciones de reproducibilidad: el mismo método, diferentes operadores, diferentes laboratorios, diferentes equipos y el periodo de tiempo más largo.

Sesgo: Es la aproximación más estrecha al valor del analito obtenido en el análisis en relación con el valor de la muestra certificada.

Trazabilidad del resultado: Propiedad del resultado de una medición o de un patrón tal que pueda relacionarse con referencias determinadas, generalmente a patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas la incertidumbres determinadas.

Tubo de ensayo: Se usa para realizar reacciones químicas en pequeñas cantidades. Los tubos de vidrio pirex pueden calentarse y los hay en diferentes tamaños.

Selectividad: Se refiere a la extensión a la cual éste puede determinar un analito(s) en una mezcla compleja sin interferencia de otros componentes en la mezcla.

Validación: Confirmación mediante examen y aporte de evidencia objetiva de que se ha cumplido los requisitos particulares respecto de un uso específico previsto.

Verificación: Confirmación mediante examen y aporte de evidencia objetiva de que se ha cumplido los requisitos especificados.

Simbología

a	Ordenada en el origen de la recta de regresión.
α	Error de la primera especie o de tipo I.
b	Pendiente de la recta de regresión.
β	Error de primera especie o de tipo II.
RSD	Desviación estándar relativa.
%RSD	Porcentaje de desviación estándar relativa
μ	Concentración verdadera de la muestra.
s_a	Desviación estándar de la ordenada en el origen de la recta.
s_b	Desviación estándar de la pendiente de la recta.
R	Recuperación del método.
%	Porcentaje de recuperación del método.
t	Valor de distribución de t de student de dos colas para un nivel de significación de α y ν grados de libertad.
LD	Límite de detección.
LC	Límite de cuantificación.
F	Valor de la distribución de F de Fisher de dos colas para un nivel de significación.
k	Factor de cobertura.
U	Incertidumbre expandida.
u	Incertidumbre estándar.
\bar{x}	Media aritmética de una muestra.
c	Concentración.
n	Tamaño de la muestra.
r	Coefficiente de regresión lineal