

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
UNAN-LEÓN**



**TRABAJO MONOGRÁFICO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA**

TEMA:

Validación del método Polarografía Diferencial de Impulsos en la determinación de Malatión residual

Autor:

– **Br. Nicolás R. Valdés A.**

Tutor:

– **Dr. Gustavo Delgado P.**
Doctor en Química Analítica.

León, Septiembre de 2003.

ÍNDICE

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos.....	i
Resumen.....	ii
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	2
CAPÍTULO I: GENERALIDADES	
1.1 Efectos Toxicológicos.....	3
1.1.1 Efecto Cancerígeno.....	4
1.1.2 Efecto Teratogénico.....	4
1.1.3 Efecto Mutagénico.....	4
1.2 Malatión y Medio Ambiente.....	4
1.2.1 Plantas y Animales.....	4
1.2.2 Aguas.....	4
1.2.3 Suelos.....	5
1.2.4 Atmósfera.....	5
CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO	
2.1 Polarografía Diferencial de Impulsos.....	6
2.1.1 Corriente Capacitiva.....	7
2.1.2 El Proceso Polarográfico.....	7
2.1.3 Precisión y Sensibilidad.....	8
2.1.4 Aplicación.....	8
2.1.5 Comparación con otras Técnicas de Análisis.....	9
2.2 Principio del análisis.....	10
CAPÍTULO III: VALIDACIÓN	
3.1 Validación Interna.....	11
3.2 Validación Externa.....	12
3.3 Criterios de Validación.....	13
3.3.1 Precisión.....	13
3.3.2 Exactitud.....	14
3.3.3 Límite de Detección.....	15
3.3.4 Linealidad.....	15
3.3.5 Rango.....	15
3.3.6 Límite de Cuantificación.....	15
3.3.7 Sensibilidad.....	15
3.3.8 Selectividad.....	15
3.3.9 Robustez.....	16

CAPÍTULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales.....	17
4.2 Reactivos.....	17
4.3 Preparación de soluciones.....	18
4.4 Trazado de polarogramas con dos electrólitos de soporte	19
4.5 Condiciones de trabajo del equipo polarográfico.....	19
4.6 Procedimiento.....	20

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Elección del Electrólito Soporte.....	21
5.2 Determinación de la Precisión.....	23
5.3 Determinación de la Exactitud.....	26
5.4 Determinación del Límite de Detección y Límite de Cuantificación.....	28
5.5 Rango y Linealidad.....	29
5.6 Conclusión.....	31
5.7 Recomendaciones.....	32

CAPÍTULO VI: ANEXOS

6.1 Evaluación de la incertidumbre en la medición de las corrientes de pico.....	33
6.2 Curva de Calibración Normal en el análisis de Malatión.....	35
6.3 Polarograma Típico en el análisis de Malatión.....	36
6.4 Constantes Físicas de Substancias utilizadas.....	37
6.5 Generalidades sobre el Malatión.....	38

CAPÍTULO VII: BIBLIOGRAFÍA

7.1 Bibliografía.....	40
-----------------------	----

DEDICATORIA

Dedicado a Dios, nuestro padre y guía;

A mis padres y hermanos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por ser siempre la luz en el camino, y permitirme llevar a cabo esta obra;

Al Dr. Gustavo Delgado P. por ser el principal guía y maestro de este estudio;

A mis padres por todo su sacrificio y apoyo brindado durante todo este tiempo;

A todos mis maestros durante los años de estudio;

A todas las personas y amigos que colaboraron e hicieron posible la realización de este trabajo.

RESUMEN

En el presente estudio se logró determinar Malatión mediante Polarografía Diferencial de Impulsos en un medio formado por Etanol (40%)-Agua.

Se determinó los principales parámetros de eficiencia de validación del método como son:

- Precisión, $RSD\% = 1.8$
- Exactitud, $\%R = 100.7$
- Límite de Detección, $LD = 0.361$ ppm
- Linealidad, $r^2 = 0.9995$
- Límite de Cuantificación, $LC = 0.616$ ppm

Con lo que se demostró que el método puede ser aplicado al análisis de residuos de este pesticida en el ambiente.

Se logró establecer un medio donde las ondas polarográficas generadas estaban lo suficientemente resueltas para fines de análisis.

INTRODUCCIÓN

Los primeros estudios polarográficos en el análisis del Malatión se llevaron a cabo en la década de los años 50. Walter H. Jura logró determinar Malatión de grado técnico mediante Polarografía de Corriente Directa en 1955. Sin embargo uno de los primeros métodos en el análisis de residuos de este pesticida era de tipo colorimétrico, pero dicho método presentaba el inconveniente de que exigía condiciones experimentales muy estrictas. [1] En años recientes, se ha analizado Malatión residual mediante Polarografía Oscilográfica como método oficial de análisis por sus buenos resultados. [2]

El Malatión, al igual que la gran mayoría de los pesticidas, una vez que es aplicado y entra en contacto con el medio ambiente, persiste en éste durante un tiempo más o menos considerable, lo que puede representar cierto riesgo a la salud y al mismo ambiente, por lo que se hace necesario la utilización de un método de análisis que sea lo suficientemente sensible para cuantificarlo a los niveles de concentración en que generalmente es encontrado en el ambiente.

La polarografía diferencial de impulsos como herramienta de análisis hace posible la determinación de múltiples especies químicas, tanto orgánicas como inorgánicas, con gran sensibilidad y precisión, y aunque el Malatión no presenta actividad polarográfica, es posible determinarlo indirectamente mediante esta técnica.

Las actuales normas de calidad en la química analítica, hacen necesaria la tarea de validar los métodos de análisis, como un requisito previo a su aplicación, para garantizar la calidad en los resultados obtenidos mediante estos lo que a su vez permite que el método sea aplicado con más eficiencia. Es decir, el análisis químico es un servicio que debe reunir normas de calidad definidas y para ello es necesario que el analista defina los parámetros de eficiencia del método analítico.

Con este trabajo, por tanto, se pretende definir los diferentes criterios que caracterizan al método, con el fin de recomendarlo para su aplicación como método de análisis de rutina, de bajo costo y con buena sensibilidad y precisión.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Validar el método Polarografía Diferencial de Impulsos en la determinación de Malatión residual.

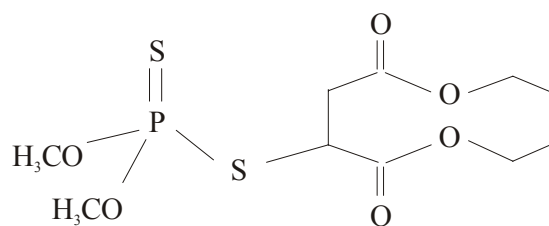
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer un electrólito soporte adecuado para la determinación analítica del Malatión.
- Determinar los parámetros de eficiencia del método como son: precisión, exactitud, límite de detección, límite de cuantificación y linealidad.

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

El Malatión fue uno de los primeros pesticidas órganofosforados desarrollado, se introdujo en 1950. [3]

La fórmula química de este pesticida corresponde a: $C_{10}H_{19}O_6PS_2$ o bien:



La propiedad de ser un insecticida de amplio espectro, permite que el Malatión sea utilizado en el control de mosquitos (zancudos) en programas de salud pública en muchos países, incluyendo el nuestro. También es utilizado en gran cantidad de cultivos en el control de diversas plagas y en medicina tiene aplicación como antiparasitario.

1.1 EFECTOS TOXICOLÓGICOS

El Malatión está clasificado como un pesticida ligeramente tóxico (Nivel 4: 50 a 500 mg/Kg Dosis mortal oral humana) y sus efectos dependen de la pureza del producto y del vehículo de administración. [4]

La exposición a este puede ocurrir por ingestión, inhalación o absorción a través de la piel (<10%).

A continuación se dan algunos datos toxicológicos de importancia [3]:

- NOEL (No Observable Effect Level): 0.2 mg/Kg/día, es la cantidad máxima de Malatión que no provoca algún efecto observable.
- PADI (Provisional Acceptable Daily Intake): 0.02 mg/Kg/día, representa la cantidad de Malatión provisionalmente aceptada para su ingestión diaria.
- LEL (Lowest Effect Level): 0.34 mg/Kg, es la cantidad mínima de pesticida que provoca algún efecto dañino a la salud.
- DL (Dosis Letal en mamíferos): 1 g/Kg.
- Tolerancia y Nivel de Exposición en aire: 15 mg/m³, durante jornadas de 8 hrs.

1.1.1 Efecto Cancerígeno

Aunque no hay suficiente información para elaborar una conclusión definitiva. Parece poco probable que el compuesto signifique un riesgo de cáncer a los humanos expuestos a bajas concentraciones. [3]

1.1.2 Efecto Teratogénico

No hay evidencia concreta de que el Malatión sea teratogénico en los mamíferos. [3]

1.1.3 Efecto mutagénico

El Malatión produce mutación detectable a tres tipos de células humanas. Es posible que este signifique cierto riesgo mutagénico a los humanos por exposición crónica. [3]

1.2 MALATIÓN Y MEDIO AMBIENTE

1.2.1 Plantas y Animales

La presencia del Malatión en el medio ambiente, como resultado de su uso, ha significado cierto riesgo para aves, peces e insectos beneficiosos, pero poco a los mamíferos.

En plantas tiene un período residual de aproximadamente 5-10 días, asociado dicho período al contenido de lípidos de la planta.

Estudios realizados en lugares donde se utiliza este pesticida (Estados Unidos), revelan que el Malatión está presente en la mayoría de los alimentos en concentraciones de aproximadamente 0.00013 ppm. La tolerancia para este es, en la mayoría de los productos alimenticios, de 8 ppm. [3]

1.2.2 Aguas

En agua puede ser moderadamente absorbido por el sedimento y debido a que generalmente tiene corta vida media no se espera bioacumulación de este pesticida en los organismos acuáticos (aunque en análisis a ciertas especies de camarones se encontró concentraciones del pesticida de hasta 869 y 959 veces mayores que el medio externo).

En este medio se encuentra sujeto a hidrólisis, biodegradación y fotodegradación (en la superficie del agua).

La vida media de hidrólisis en agua es de 0.2 semanas a pH 8 y 21 semanas a pH 6, siendo estable en agua a pH 5.26.

En agua de mar estéril la degradación incrementa con el incremento de la salinidad, en agua destilada es estable durante 3 semanas.

La volatilización a partir del agua no es un proceso que se lleve a cabo de manera considerable. [5]

1.2.3 Suelos

Una vez que el Malatión entra en contacto con el suelo se fija moderadamente a este y queda sujeto a una significativa biodegradación e hidrólisis reportándose en promedio una vida media de 4-6 días. [5]

1.2.4 Atmósfera

En la atmósfera está sujeto a fotólisis y se estima que en fase de vapor tenga una vida media de 1.5 días como resultado del ataque de radicales hidroxilos fotoquímicamente producidos en el ambiente. [6]

CAPÍTULO II. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 POLAROGRAFÍA* DIFERENCIAL DE IMPULSOS

La polarografía diferencial de impulsos es actualmente una de las técnicas de análisis cuantitativo más importante, porque se aplica tanto a compuestos inorgánicos como orgánicos y alcanza límites de detección menores que 10^{-6} M.

Algunas características de esta técnica son: alta sensibilidad, posibilidad de determinar simultáneamente varios analitos en un sólo barrido de potencial, capacidad de distinguir entre los diversos grados de oxidación de una sustancia, etc.

* Algunos autores y fabricantes han decidido utilizar el término polarografía en un sentido más amplio, se utiliza como un sinónimo de voltamperometría.

Los procesos polarográficos se llevan a cabo en el Electrodo de Gotas de Mercurio (DME, Dropping Mercury Electrode). Dicho electrodo está constituido por un tubo capilar de vidrio muy fino (0.05-0.08mm de diámetro interno) bajo la presión de un recipiente de mercurio. Del extremo inferior del capilar, el mercurio fluye de manera constante en forma de pequeñas gotas.

El EGM presenta diversas ventajas que lo hacen muy útil, como por ejemplo: área superficial reproducible para un capilar dado, constante renovación de la superficie del electrodo que elimina efectos de pasividad o de contaminación, elevado sobrepotencial de reducción del hidrógeno y formación de amalgamas con muchos metales que hace disminuir sus potenciales de reducción.

Durante el análisis polarográfico el analito se encuentra en un medio apropiado para su determinación, el electrólito soporte.

El electrólito soporte debe cumplir con ciertos requisitos tales como el de establecer un pH y una fuerza iónica adecuada, y en general debe permitir que el polarograma esté lo mejor resuelto posible.

Es conocido que en los procesos de reducción de compuestos orgánicos en el electrodo de gotas de mercurio es necesaria la presencia de iones H^+ , es decir se necesita de un pH ácido, para que el proceso se verifique.

Por otro lado debe tenerse cuidado de que la reducción del hidrógeno ($2H^+ + 2e^- = H_2$) no ocurra primero que la del analito ya que el primer proceso, o sea la descarga del hidrógeno, se ve favorecida con el aumento en la concentración de H^+ , por lo que debe tenerse cuidado con la concentración de ácido que se utilizará. [7] [8] [9]

2.1.1 Corriente Capacitiva

La corriente capacitiva se origina en la doble capa eléctrica que se forma en la interfase electrodo-solución. Esta doble capa resulta de la separación de cargas que se establece entre el electrodo cargado y los iones de carga opuesta que éste atrae y hace que la interfase parezca un capacitor.

Cuando crece una nueva gota o cuando cambia el potencial sobre el electrodo, debe fluir una corriente para cargar o descargar el capacitor. Esta corriente circula aun en ausencia de un proceso faradaico.

Esta corriente es el factor principal que limita la sensibilidad de las técnicas voltamperométricas clásicas a bajas concentraciones. A valores de concentración de aproximadamente 10^{-5} M la corriente capacitiva es generalmente mayor que la corriente faradaica para los métodos polarográficos comunes.

La corriente que se origina de los procesos de óxido-reducción está formada por dos componentes, una de ellas es la debida a la especie de interés, es decir, el analito y la

otra es una pequeña contribución de las impurezas presentes en el electrólito de soporte. Ya que la concentración de éste es muy grande, la concentración de estas impurezas puede llegar a ser significativa. Por esta razón, para el análisis de trazas deben utilizarse reactivos de alta pureza. [7] [8] [9]

2.1.2 El Proceso Polarográfico

En la polarografía diferencial de impulsos una serie de impulsos de potencial de amplitud fija pero pequeña (de 10 a 100 mV) se superponen a una rampa lineal de potencial o rampa de Corriente Directa (DC, Direct Current).

La duración del impulso es de aproximadamente 50 ms.

Durante el proceso electródico se toman dos muestras de la corriente, una justo antes de aplicar el impulso, y la otra generalmente durante los últimos 17 ms del impulso. Para cada ciclo el polarógrafo sustrae la primera corriente de la segunda y grafica esta diferencia en función del potencial aplicado (rampa de corriente directa) produciendo un polarograma en forma de pico constituido por incrementos escalonados.

La mayor sensibilidad de esta técnica comparada con la polarografía clásica o de CD, se debe principalmente a un incremento de la corriente faradaica (i_f) y a una disminución de la corriente capacitiva (i_c).

En el instante en que es aplicado el impulso la corriente faradaica y la capacitiva aumentan repentinamente para luego disminuir. La corriente capacitiva disminuye más rápido que la corriente faradaica.

Cuando se mide la corriente por segunda vez, la corriente capacitiva ha disminuido hasta un valor cercano a cero, pero la corriente faradaica es todavía apreciable.

Otra razón por la que aumenta la sensibilidad de esta técnica es que el muestreo de la corriente se realiza al finalizar la vida de la gota (en general durante los últimos 50 ms), por lo que la superficie para la transferencia electrónica es máxima. [7] [8] [9]

2.1.3 Precisión y Sensibilidad

Con la polarografía diferencial de impulsos se obtienen muy bajos límites de detección, de hasta 10^{-6} M, por lo que es ampliamente utilizada en el análisis de trazas.

En el análisis de Malatión por Polarografía Oscilográfica se obtiene un límite de detección cercano a 0.3 ppm y mediante Cromatografía de Gases se obtienen valores que varían de 1 a 60 ppb según la matriz del analito y el detector utilizado. [2]

Es posible obtener, mediante la polarografía diferencial de impulsos, una precisión del 2% o incluso menores, aunque son aceptados valores de *RSD* del 5%. [7] [8] [9]

2.1.4 Aplicación

La principal aplicación de polarografía diferencial de impulsos se encuentra en el análisis cuantitativo.

Ya que la magnitud de la corriente registrada es proporcional a la concentración de analito ($i \propto [A]$), la altura de la onda polarográfica informa sobre la cantidad de analito presente.

Para un proceso de óxido-reducción en general, el potencial de media onda ($E_{1/2}$) es una característica de la especie electroactiva y del medio en que se determina, por lo que esta técnica puede ser utilizada para la identificación de una sustancia desconocida, también es posible obtener información.

El análisis polarográfico es aplicable a muchas clases de sustancias tanto inorgánicas como orgánicas. Los grupos funcionales activos en polarografía principalmente son:

- Carbonilo (C=O)
- Nitro (NO₂)
- Nitroso (NO)
- Insaturaciones (C=C, C≡C)
- Carboxilo (COOH)
- Nitrilo (CN)
- Peroxi (-O-O-)
- Halogenados (CX)

Los procesos electródicos orgánicos implican normalmente iones H⁺ por lo que los potenciales de media onda para los compuestos orgánicos son a veces marcadamente dependientes del pH. También es posible que a diferentes valores de pH ocurran dos procesos electródicos diferentes. De esta manera en polarografía orgánica se debe tener control sobre el pH para garantizar valores de potenciales de media onda y corrientes de difusión reproducibles. [7] [9]

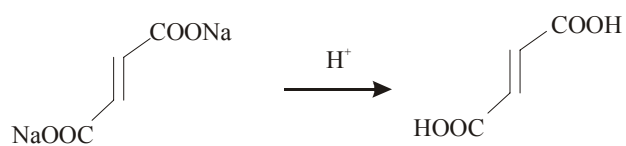
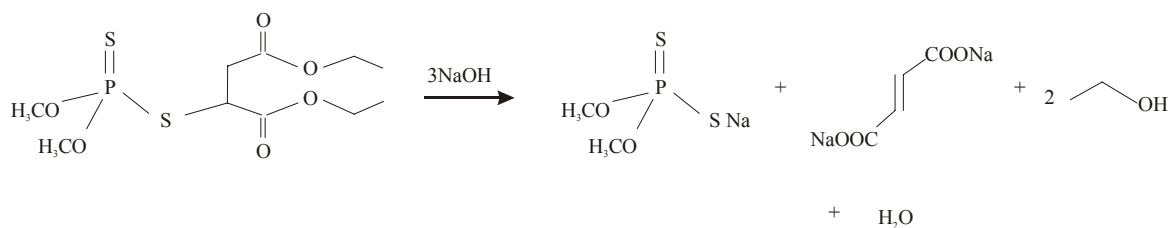
2.1.5 Comparación con otras Técnicas de Análisis

A continuación se dan los límites de detección alcanzados con otras técnicas en la determinación de Malatión:

- Oscilografía de barrido simple – LD: 0.3 ppm
- Cromatografía de gases/Espectrometría de masa – LD: 0.06 ppm

2.2 PRINCIPIO DEL ANÁLISIS

Debido a que el Malatión como tal no es polarográficamente activo, el principio del análisis de este pesticida está basado en la determinación de uno de los productos de su hidrólisis básica, el fumarato, que a pH ácido se encuentra como ácido fumárico, sustancia que sí es polarográficamente activa. [1]



Acido fumárico (Polarográficamente activo)

CAPÍTULO III. VALIDACIÓN

La validación de un método no trata simplemente de la descripción del procedimiento, sino que también nos indica la confianza que debemos tener en los resultados obtenidos mediante este.

Por otro lado, con la validación, se establecen las características del desempeño y las limitaciones del método.

Dicho de manera más rigurosa:

La validación es el proceso de establecer las características del desempeño y las limitaciones de un método y la identificación de los aspectos influyentes que puedan cambiar estas características así como hasta que punto se pueden cambiar. [10]

Se pueden distinguir dos tipos de validación de un método:

- Validación Interna (dentro del laboratorio).
- Validación Externa (interlaboratorio).

3.1 VALIDACIÓN INTERNA

La validación interna consiste en realizar las diferentes etapas de una 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.

Este tipo de validación se efectúa cuando es necesario verificar las características de desempeño del método y saber si son las adecuadas para su uso en la resolución de un problema analítico en particular, por ejemplo en situaciones como las siguientes:

- Desarrollo de un método nuevo para resolver un problema.
- Revisión de un método establecido para incorporar mejoras o ampliar su aplicación a un nuevo problema.
- Cuando el control de calidad indica que un método establecido está cambiando a través del tiempo.
- Un método establecido va a ser usado por primera vez en un laboratorio (diferente) o con diferentes analistas o instrumentos de laboratorio.
- Para demostrar la equivalencia entre dos o más métodos (el nuevo y el normal).

Dentro de la validación interna podemos considerar: la validación prospectiva, verificación de adaptabilidad, validación retrospectiva y control de calidad de las mediciones analíticas.

La validación prospectiva se lleva a cabo cuando un nuevo método se va a utilizar en un análisis. Puede dividirse en una fase exploratoria y en una validación total. La primera es una etapa donde se fija un número limitado de muestras para probar si el

método puede considerarse como bueno para el propósito del análisis. Cuando los resultados son aceptables se procede a la segunda etapa, la cual constituye un estudio más detallado de la validación, la validación total y es aquí donde se determinan todos los parámetros.

Si el método por utilizar no es un método de rutina y sólo se utiliza en un corto período de tiempo, no es necesario realizar una prueba de robustez.

La verificación de adaptabilidad es aplicable cuando se transfiere un método de un laboratorio donde ha sido validado a otro.

La validación retrospectiva consiste en coleccionar los resultados durante un período de tiempo de un cierto número de determinaciones y hacer un estudio de reproducibilidad en un amplio período de tiempo.

El control de calidad se realiza con el análisis de una o pocas muestras de composición conocida (muestras de referencia o control) con el fin de elaborar cartas de control donde se refleje el bias (error) y la reproducibilidad. [10]

3.2 VALIDACIÓN EXTERNA

Esta se lleva a cabo comparando los resultados obtenidos mediante el método que se está validando con los de otros laboratorios de prestigio nacional e internacional, utilizando la misma muestra (Ring Test).

El número de laboratorios que deben participar en este tipo de validación debe ser al menos de 8, con la capacidad de llevar a cabo el análisis especificado en el procedimiento analítico. [10]

Las principales reglas de validación son:

- 1) Validar el método completo. Esto significa que no sólo se debe validar la determinación analítica, sino también las etapas preparatorias tales como: disolución, digestión de la muestra, etc.
- 2) Validar en un intervalo de concentraciones. Esto se debe a que un método puede trabajar bien a bajas concentraciones y no a altas concentraciones de analito, esto como resultado de que la precisión del método depende de la concentración de analito presente en la solución muestra.
- 3) Validar sobre una amplia variedad de matrices. Es decir probar el método para la determinación de un mismo analito en diferentes tipos de muestras, por ejemplo: en aguas, en suelos, en alimentos, etc.

3.3 CRITERIOS DE VALIDACIÓN

Los criterios que definen la eficiencia de un método analítico son:

- Criterios primarios:

- **Precisión**
- **Exactitud**
- **Límite de Detección**

- Criterios secundarios:
 - **Linealidad**
 - **Rango**
 - **Límite de Cuantificación**
 - **Sensibilidad**
 - **Selectividad**
 - **Robustez**

A continuación se describen cada uno de estos criterios:

3.3.1 Precisión

La precisión de un método analítico es la medida de la dispersión en los resultados obtenidos por múltiples análisis de una muestra homogénea. [10] [11] [12]

Puede ser expresada como:

- *Repetibilidad*: es la precisión esperada bajo las mejores condiciones, por ejemplo: en intervalos cortos de tiempo en un mismo laboratorio y efectuado por el mismo operador en el mismo instrumento.

Matemáticamente se expresa como:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^p S_p^2}{p} \quad (\text{Ecuac. 1}); \text{ donde } S_p^2 \text{ es la varianza de cada serie de resultados;}$$

p es el número de días.

- *Precisión intermedia*: se llama así a la precisión a diferentes tiempos de un ensayo efectuado por el mismo operador en el mismo instrumento.
- *Reproducibilidad*: es la precisión esperada para la medición de un analito en una muestra, efectuada en diferentes laboratorios, a diferentes tiempos, por diferentes operadores y con diferentes instrumentos.
- *Desviación estándar relativa (RSD%)*: es una medida de la precisión expresada como porcentaje.

Matemáticamente es:

$$RSD\% = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (\text{Ecuac. 2}); \text{ donde } s \text{ es la desviación estándar de todos los resultados;}$$

\bar{x} es la media de todos los resultados.

La estimación de la medida de repetibilidad y precisión intermedia requiere la ausencia de errores sistemáticos y que haya homocedasticidad.

Para ello es necesario efectuar el test de Bartlett y un análisis de varianza (ANOVA) a la serie de resultados. El cálculo de estas medidas de precisión se hace a partir de un diseño experimental como el presentado a continuación:

Tabla #1 DISEÑO PARA EL CÁLCULO DE LA PRECISIÓN

Réplicas	Días					
1	1	2	3	p
2						
3						
.						
.						
.						
n						
Medias	\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	\bar{x}_p
Varianzas	S_1^2	S_2^2	S_3^2	S_p^2

3.3.2 Exactitud

La exactitud de un método es la cercanía que tiene un valor medido con el valor real de la muestra o valor de referencia y mide la magnitud de los errores sistemáticos.

La exactitud puede ser evaluada analizando una serie de muestras de concentración conocida (patrones de referencia) y comparando los valores obtenidos mediante el método que se está validando con los valores verdaderos o de referencia. Otra manera de estimarla es comparando los resultados obtenidos mediante el nuevo método con los resultados de un método alternativo que se sabe tiene gran exactitud.

Una manera frecuente de determinar la exactitud está basada en la cuantificación de cantidades conocidas de analito que son introducidas en una matriz. El resultado se expresa como un porcentaje, el porcentaje de recuperación. [10] [11]

3.3.3 Límite de Detección (LD)

En este caso se considera el límite de detección como la menor concentración de analito que produce una señal detectable por encima de la señal del blanco de un sistema [10] [12], es decir:

$$LD = (b_o + 3.29Sb_o) / b_1 \quad (\text{Ecuac. 3});$$

donde b_o es el intercepto del modelo lineal;
 Sb_o es error estándar en el intercepto;
 b_1 es la pendiente del modelo lineal.

3.3.4 Linealidad

La linealidad se define como la capacidad que tiene un método de obtener resultados que son directamente proporcionales a la concentración de analito en un rango dado. Generalmente la linealidad es reportada como la varianza de la pendiente de la curva de regresión. [10] [13]

3.3.5 Rango

El rango de un método analítico es el intervalo de concentraciones, por arriba y abajo de la concentración de analito, sobre el cual se obtienen valores aceptables de exactitud, linealidad y precisión. [11] [13]

3.3.6 Límite de Cuantificación (LC)

Se define como la menor concentración de analito que puede ser determinada con exactitud y precisión, o bien como la menor concentración de analito que produce una señal mayor 10 veces que la señal del blanco [10] [11] [13], es decir:

$$LC = (b_o + 10Sb_o) / b_1 \quad (\text{Ecuac. 4});$$

donde b_o es el intercepto del modelo lineal;
 Sb_o es error estándar en el intercepto;
 b_1 es la pendiente del modelo lineal.

3.3.7 Sensibilidad

Mide la magnitud del cambio en la función de respuesta (o señal) con la concentración de analito en una matriz y corresponde a la pendiente del modelo de calibración que se obtiene con el método. [10]

3.3.8 Selectividad

Es la capacidad que tiene el método de medir con precisión el analito en presencia de otros componentes que se esperan encontrar en la matriz en que este se encuentra. Es una medida del grado de interferencias de otros integrantes activos de la matriz como impurezas, productos de degradación y otros que puedan alterar la señal de respuesta. [13]

3.8.9 Robustez

Robustez es la capacidad que tiene el método de permanecer inalterado, o de producir resultados exactos con pequeñas variaciones deliberadas en las condiciones experimentales factibles de producirse durante su utilización. Estas pueden ser pH, concentración del buffer, fuerza iónica, temperatura, etc. [10] [11] [13]

CAPÍTULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIALES

- Analizador Polarográfico
EG&G Princeton Applied Research Model 264A
- Electrode de Gotas de Mercurio
EG&G Princeton Applied Research Model 303A
- Balanza analítica
Sartorius MCI
- Micropipetas de 100 y 1000 μ L
Eppendorf Research
- Matraces volumétricos de 5, 25, 100 y 250 ml

4.2 REACTIVOS

- Malatión 99.0% (*Merck*)
- Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio 99.0% (*Merck*)
- Hidróxido de sodio 99.9% (*Merck*)
- Acetato de etilo 99.9% (*Merck*)
- Ácido clorhídrico 32.0% (*Merck*)
- Etanol 95% (*Merck*)
- Agua desionizada

Nota: Toda la cristalería utilizada fue lavada con solución acuosa de ácido nítrico (1:1) a 60°C durante 6 h.

4.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

- Solución patrón primario (**P**):

Se pesaron 0.1020g de Malatión (99.0% pureza) y se disolvieron en 100ml de acetato de etilo.

$$C_P = 1009.8\text{ppm.}$$

- Soluciones patrones de trabajo:

Se tomaron diferentes alícuotas de la solución **P** y se llevaron a un volumen de 25 ml con etanol. Las soluciones así obtenidas constituyen las soluciones patrones de trabajo y sus concentraciones se dan en la Tabla #2.

Tabla #2 SOLUCIONES PATRONES

No.	Volumen de P (µl)	Concentración del patrón (ppm)	Concentración en celda (ppm)
1	50	2.020	0.808
2	100	4.039	1.616
3	150	6.059	2.424
4	200	8.078	3.231
5	250	10.100	4.039

- Solución de hidróxido de sodio (NaOH 0.1M):

Se pesaron aproximadamente 0.4 g de NaOH y se llevan a un volumen final de 100 ml con agua desionizada.

$$C_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ M}$$

- Solución de ácido clorhídrico (HCl 0.098M):

Se disolvieron 2.4 ml de HCl conc. con agua desionizada hasta un volumen final de 250 ml.

$$C_{\text{HCl}} = 0.098 \text{ M}$$

- Electrólito Soporte:

Se disolvieron en un matraz aforado de 250 ml 0.329 g de tetrafluoroborato de tetrabutil-amonio (TBF) en aproximadamente 150 ml de agua desionizada. Se agregaron 0.1 g de cloruro de litio (LiCl) y 2.4 ml de ácido clorhídrico concentrado (HCl conc), luego se diluye hasta completar los 250 ml.

$$C_{\text{HCl}} = 0.098 \text{ M}$$

$$C_{\text{LiCl}} = 0.0094 \text{ M}$$

$$C_{\text{TBF}} = 0.0040 \text{ M}$$

4.4 TRAZADO DE POLAROGRAMAS CON DOS ELECTRÓLITOS SOPORTE

- 1) Se tomaron 2 ml de una solución patrón de Malatión de 4.039 ppm y se hidrolizaron, en matraces aforados de 5 ml, con 1 ml de la solución de NaOH.

Transcurridos 3 min. se añadió una solución de HCl 0.098 M hasta alcanzar un volumen final de 5 ml.

El barrido de potencial se realizó bajo las condiciones abajo especificadas.

- 2) Se tomaron 2 ml de una solución patrón de Malatión de 4.039 ppm y se hidrolizaron, en matraces aforados de 5 ml, con 1 ml de la solución de NaOH.

Transcurridos 3 min. se añadió una solución que contenía HCl 0.098 M, LiCl 0.0094 M y $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{BF}_4$ 0.0040 M hasta alcanzar un volumen final de 5 ml.

El barrido de potencial se realizó bajo las condiciones abajo especificadas.

4.5 CONDICIONES DE TRABAJO DEL EQUIPO POLAROGRÁFICO:

- Potencial de inicio.....-0.75 V
- Potencial final.....-1.20 V
- Velocidad de barrido.....5 mV/s
- Altura de impulso.....50 mV
- Tiempo de goteo.....1 s
- Tamaño de gota.....Medio
- Tiempo de purga.....5 min
- Sensibilidad del polarógrafo.....1 μA
- Sensibilidad del registrador.....5 mV

- Velocidad de papel.....2 cm/min

Observaciones:

1. Bajo estas condiciones el potencial de pico (E_p) registrado fue de -0.96 V vs el electrodo de Ag/AgCl.
2. Durante el barrido de potencial la única interferencia encontrada fue la del oxígeno, la cual se elimina fácilmente mediante burbujeo con nitrógeno.

4.6 PROCEDIMIENTO

1. Transferir por separado 2ml de cada solución patrón de trabajo (1,2,...,5) a matraces volumétricos de 5ml.
2. Añadir 1ml de solución de hidróxido de sodio y dejar en reposo durante 3min.
3. Transcurrido este tiempo agregar solución de electrólito hasta completar 5ml de solución, agitar bien la mezcla y dejar en reposo durante 5 min.
4. Se transfiere el contenido de los matraces a la celda polarográfica y se procede al análisis bajo las condiciones de trabajo especificadas.

Nota: El tiempo de análisis de 5 patrones es de aproximadamente 1 hora.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ELECCIÓN DEL ELECTRÓLITO SOPORTE

Los polarogramas del Malatión obtenidos en ambos medios se presentan en la siguiente página.

En la Figura 1 se puede observar que, utilizando como electrólito soporte HCl 0.098 M, la onda o pico polarográfico originado por Malatión (1.6 ppm) no se encuentra resuelta como para que pueda tener utilidad analítica, es apenas apreciable en forma de un pequeño hombro.

La onda polarográfica obtenida, utilizando como electrólito soporte la mezcla HCl 0.098 M, LiCl 0.0094 M y TFB 0.0040 M, originada por Malatión (1.6 ppm) está lo suficientemente definida para poder ser usada con fines analíticos (ver Figura 2).

Tomando en cuenta estos resultados se decidió usar como solución de electrólito soporte, en este estudio, la mezcla formada por HCl 0.098 M, LiCl 0.0094 M y TFB 0.0040 M.

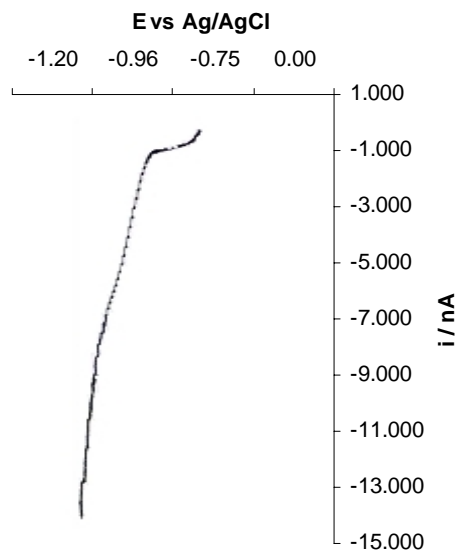


Figura 1. Polarograma diferencial de impulsos de Malatión 1.616 ppm utilizando como electrólito soporte HCl 0.098 M.

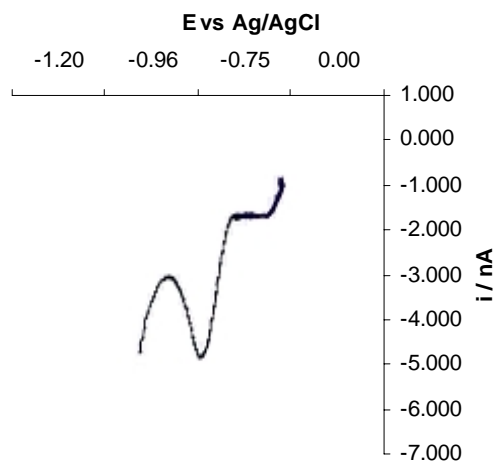


Figura 2. Polarograma diferencial de impulsos de Malatión 1.616 ppm utilizando como electrólito soporte HCl 0.098 M, LiCl 0.0094 M y TFB 0.0040 M.

5.2 DETERMINACIÓN DE LA PRECISIÓN

La precisión en este caso se expresa como *repetibilidad*, para lo cual se analizó una solución patrón de Malatión de 2.424 ppm, efectuando 5 réplicas durante 5 días consecutivos.

Los resultados de las mediciones durante los 5 días se presentan en la Tabla #3.

Tabla #3 CÁLCULO DE LA PRECISIÓN

Réplicas	Días				
	I	II	III	IV	V
1	8.000	7.833	7.667	7.750	7.583
2	7.833	7.833	7.833	7.583	7.667
3	7.500	8.000	7.833	7.833	7.833
4	7.667	7.750	7.667	7.500	7.750
5	7.750	7.667	7.667	7.667	8.000
$i_p(\text{media})$	7.750	7.817	7.733	7.667	7.767
si_p	0.18634	0.12360	0.09129	0.13176	0.16029

Para determinar la repetibilidad es necesario, sin embargo antes demostrar que existe homogeneidad en las incertidumbres, lo que se logra con el Test de Bartlett. Este método consiste en comparar el parámetro X calculado por Bartlett con el valor de distribución χ^2 (*chi-cuadrada*). Para realizar esta prueba se hizo uso del programa CHEMSTAT y se obtuvieron los siguientes resultados:

$$X \text{ calculado} = 2.21$$

$$\chi^2 = 9.49 \text{ (a un nivel de confianza del 95\% y 4 grados de libertad)}$$

Dado que el valor calculado de X es menor que el valor de χ^2 se concluye que *las incertidumbres son homogéneas*.

Para demostrar que las medias no difieren significativamente entre sí, puesto que la muestra que se analizó fue siempre la misma, se realizó el análisis de varianza.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla #4.

Tabla #4 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE VARIANZA

Fuente de variación	Suma de cuadrados	gl	Cuadrática media
Entre muestras (entre factores)	0.05944 (BSSS)	4 (p-1)	0.01486 (BSMS)
Residual (error aleatorio)	0.4055 (R)	20 p(n-1)	0.02028 (RMS)

$$F_c = \frac{RMS}{BSMS} = 1.365 \quad F_{20,4} = 5.803 \text{ (valor de tablas).}$$

Se observa que la razón entre la residual y la cuadrática media es menor que el valor encontrado en las tablas estadísticas para $F_{20,4}$, por lo que se concluye entonces, que *las medias no difieren significativamente* entre sí a un nivel de confianza del 95% ($\alpha=0.05$).

El valor de repetibilidad puede ser expresado como: **RSD = 1.8%**

Los resultados obtenidos en la aplicación de la propagación de la incertidumbre en la determinación de la corriente de pico (ver Anexo), así como los intervalos de confianza de estos valores se presentan en la Tabla #5.

Tabla #5 PROPAGACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA CORRIENTE DE PICO.

Día	i_p	si_p	U_c	U_e	$i_p - U_e$	$i_p + U_e$
I	7.750	0.18634	0.48589	0.60322	7.147	8.353
II	7.817	0.12360	0.46902	0.58227	7.234	8.399
III	7.733	0.09129	0.45694	0.56728	7.166	8.301
IV	7.667	0.13176	0.46315	0.57498	7.092	8.242
V	7.767	0.16029	0.47737	0.59264	7.174	8.359

En la Tabla #5 i_p es la corriente de pico promedio; si_p es la desviación estándar en las mediciones de i_p ; U_c es la incertidumbre combinada en las mediciones de i_p ; U_e es la incertidumbre expandida en las mediciones de i_p que se utiliza para determinar los intervalos de confianza inferior ($i_p - U_e$) y superior ($i_p + U_e$).

Los intervalos de confianza tomando en cuenta las incertidumbres expandidas son los que se representan el Gráfico #1, donde se observa que en cada uno de los casos hay puntos comunes, de lo que se puede concluir que no existen diferencias significativas entre los cinco días del estudio.

5.3 DETERMINACIÓN DE LA EXACTITUD

La exactitud del método se expresa como porcentaje de recuperación para diferentes niveles de concentración.

El porcentaje de recuperación se calculó mediante la Ecuación 5, y es la razón entre el valor de concentración obtenido por el método y el valor de referencia.

$$\%R = \frac{(i_{m+p} - i_m) / b_1}{C_p} * 100 \quad (\text{Ecuac. 5})$$

donde i_{m+p} es la corriente de pico del malatión y del patrón añadido; i_m es la corriente de pico de la muestra sola; b_1 es la pendiente del modelo de calibración y C_p es la concentración del patrón.

Los cálculos se realizaron a partir de una curva de calibración por adición patrón que se puede observar en la siguiente página.

Los resultados obtenidos se presenta a continuación en la Tabla #6.

Tabla #6 PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN

C_p/ppm	i_m/nA	i_{m+p}/nA	$\%R$
1.212	5.056	8.833	98.5
1.616	10.31	15.47	101.0
2.020	20.38	27.00	102.6
		<i>Promedio</i>	100.7

Modelo de calibración: $i_p = 6.372 + 3.164C$

El porcentaje de recuperación promedio obtenido indica que existe una buena relación entre la concentración añadida (valor de referencia) y la obtenida según el método, lo que revela por tanto una buena exactitud.

Nota: la muestra fue preparada disolviendo Malatión en agua potable (2.0 ppm).

Tabla #8 DATOS DE CURVA DE CALIBRACIÓN

Concentración (ppm)	i_p / nA
0.808	2.667 2.833 2.833
1.616	4.833 5.000 5.000
2.424	7.667 7.500 7.833
3.231	10.000 10.333 10.333
4.039	12.667 12.833 12.917

Los resultados obtenidos del análisis de regresión lineal se presentan a continuación:

$b_0 = 0.100$ Error estándar del intercepto, $es(b_0) = 0.2005$

$b_1 = 3.125$ Error estándar de la pendiente, $es(b_1) = 0.08602$

Modelo lineal: $i_p = 0.100 + 3.125C$ $r = 0.9992$

$LD = 0.361$ ppm

$LC = 0.616$ ppm

5.5 RANGO Y LINEALIDAD

Se realizó una curva de calibración normal con patrones de Malatión en un rango de concentración de 12.12 a 72.71 ppm, con el objetivo de observar el comportamiento lineal de la señal de respuesta en el rango dado (ver Gráfico #3 en la página siguiente).

En la Tabla #9 se pueden observar los resultados obtenidos.

Tabla #9 DATOS PARA INTERVALO LINEAL

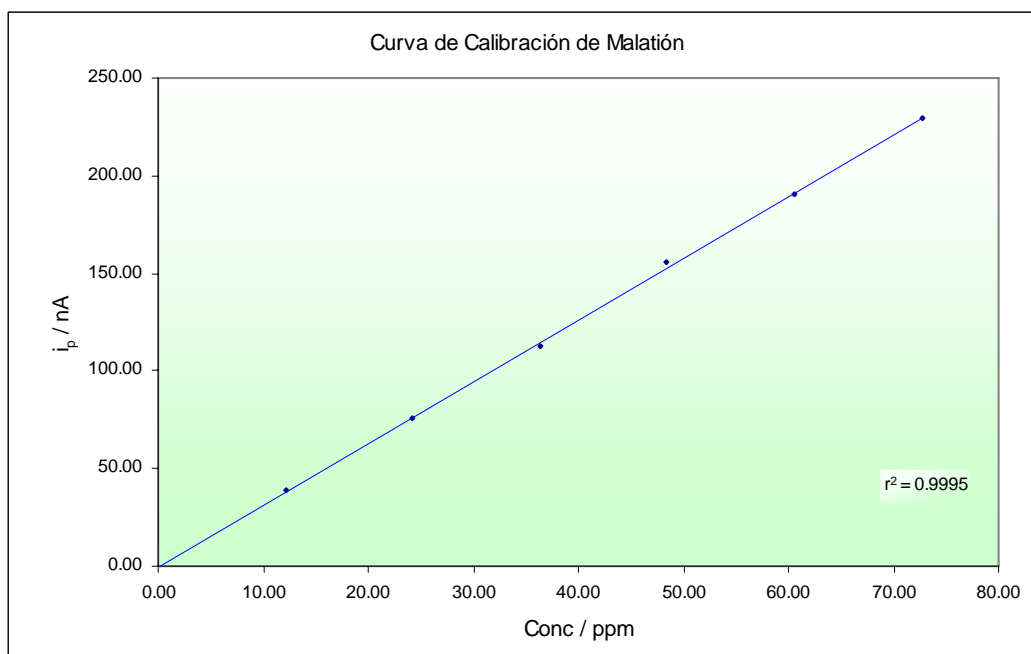
Conc / ppm	i_p / nA
12.12	38.833 38.667 39.000
24.24	76.167 76.500 76.167
36.35	113.000 113.000 113.167
48.47	156.000 155.833 156.167
60.59	189.833 190.000 190.250
72.71	229.833 229.833 230.000

Modelo de calibración: $i_p = 0.06236 + 3.158C$

$$r^2 = 0.9995$$

El valor de r^2 obtenido indica que en este rango de concentraciones el modelo sigue siendo lineal, por lo que dicho rango puede ser utilizado en el análisis cuantitativo del Malatión.

Gráfico #3



Modelo lineal: $i_p = b_0 + b_1C$

$b_0 = 0.06236$

$b_1 = 3.158$

$r^2 = 0.9995$

$r = 0.9997$

5.6 CONCLUSIONES

- La polarografía diferencial de impulsos como método de análisis en la determinación del Malatión a nivel de trazas demostró tener muy buena exactitud y precisión.
- El límite de detección encontrado fue de 0.361 ppm ($1.09 \cdot 10^{-6}$ M), valor que es comparable con el obtenido mediante otras técnicas polarográficas.
- El tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, como uno de los componentes del electrólito de soporte resultó adecuado para la determinación del Malatión a bajas concentraciones.
- Dados los resultados obtenidos es factible que la polarografía diferencial de impulsos se utilice como otro servicio al público, en el análisis de Malatión, en los laboratorios del Departamento de Química de la UNAN-León, esto apoyado en el hecho de que se cuenta con todo el instrumental y reactivos necesarios (de bajo costo) a diferencia de otros métodos que utilizan reactivos de alto costo.

5.7 RECOMENDACIONES

- Aplicar el método a alimentos (o cualquier matriz) en los cuales se sospeche contaminación por Malatión.
- Experimentar con otros tipos de electrólito de soporte (bromuro de tetrametilamonio), en busca de un límite de detección aún más bajo.
- Evaluar la posibilidad de interferencias, por otros pesticidas, en la determinación del Malatión.
- Aplicar la polarografía diferencial de impulsos a otros pesticidas (*Paratión, Metilparatión y otros*) que pueden ser analizados mediante esta técnica.

CAPÍTULO VI. ANEXOS

6.1 EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES DE CORRIENTE DE PICO [10] [12]

La corriente de pico (i_p) en las mediciones polarográficas, va acompañada de cierta incertidumbre como resultado de la propagación de esta en los distintos parámetros que involucra la obtención de la señal de respuesta. Para el caso de la polarografía diferencial de impulsos dichos parámetros son: la sensibilidad del polarógrafo (S) = 0.1 μ A, el voltaje del registrador (V_R) = 5 V, el voltaje de salida del polarógrafo (V_S) = 12 V y la altura del pico (h) en cm.

La corriente de pico se expresa como:

$$i_p = \frac{S * V_R * h}{25 * V_S} \quad (\text{Ecuac. 6}) \quad \text{donde } S \text{ es la sensibilidad del polarógrafo en nA; } V_R \text{ es el voltaje del registrador en volts; } h \text{ es la altura del pico en cm; } V_S \text{ es el voltaje de salida del polarógrafo en volts y } 25 \text{ es una constante.}$$

Las incertidumbres especificadas en los catálogos de los equipos son:

$$\Delta S = \pm 0.5\% \quad \Delta V_R = \pm 0.4\% \quad \Delta V_S = \pm 0.4\%$$

Las incertidumbres estándares (U_{xi}) para cada parámetro se determina asumiendo la ley normal del error al 95% de nivel de confianza.

$$U_{xi} = a_{xi} / 1.96, \quad (\text{Ecuac. 7}); \quad \text{donde } a_{xi} \text{ representa las incertidumbres especificadas en los catálogos.}$$

Para el caso de la altura de pico, que se mide con una regla, la incertidumbre es de 0.05cm y se considera que tiene una distribución rectangular, por lo que la incertidumbre estándar de la altura de los picos (en cm) se calcula mediante:

$$U_h = 0.05 / \sqrt{6}, \quad (\text{Ecuac. 8}); \quad \text{donde } 0.05 \text{ representa la incertidumbre de la regla.}$$

La incertidumbre asociada a i_p está dada por la ecuación de propagación de la incertidumbre:

$$U_{i_p} = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial i_p}{\partial x_i} \right)^2 U_{x_i}^2} \quad (\text{Ecuac. 9}); \quad \text{donde } x_i = S, V_R, h, V_S.$$

Desarrollando la ecuación se obtiene:

$$U_{i_p} = \frac{i_p}{25} \sqrt{\left(\frac{U_h}{h} \right)^2 + \left(\frac{U_S}{S} \right)^2 + \left(\frac{U_{V_R}}{V_R} \right)^2 + \left(\frac{U_{V_S}}{V_S} \right)^2} \quad (\text{Ecuac. 10})$$

donde U_h es la incertidumbre de h ; U_S es la incertidumbre de S ; U_{V_R} es la incertidumbre de V_R y U_{V_S} es la incertidumbre de V_S .

El parámetro que expresa cuantitativamente la incertidumbre del resultado de una medición es la incertidumbre combinada (U_C), la cual se obtiene de la combinación de las incertidumbres asociadas de cada resultado individual con la desviación estándar o incertidumbre de repetibilidad de estos resultados.

$$U_C = \sqrt{s_{i_p}^2 + U_{i_p}^2} \quad (\text{Ecuac. 11}); \quad \text{donde } s_{i_p} \text{ es la desviación estándar en las mediciones de la corriente de pico y } U_{i_p} \text{ es la incertidumbre asociada a las mediciones de la corriente de pico.}$$

Sin embargo para usos prácticos la incertidumbre se reporta como un intervalo con un cierto nivel de confianza asociado, que provee un intervalo alrededor del resultado de la medición del cual puede esperarse que dicho valor pueda ser atribuido al factor con un alto grado de confianza, esto se conoce como incertidumbre expandida (U_e):

$$U_e = kU_C \quad (\text{Ecuac. 12}); \quad \text{donde } k \text{ es el factor de cobertura y } U_C \text{ es la incertidumbre combinada.}$$

El factor de cobertura, k , está dado por:

$$k = t_{\gamma,0.95} / \sqrt{n} \quad (\text{Ecuac. 13}); \quad \text{donde } k \text{ es el valor de } t \text{ del test de student al } 95 \% \text{ de confianza y } n \text{ es el número de resultados de la serie.}$$

Y para este caso el valor de k entonces será:

$$k = 2.776 / \sqrt{5} = 1.241$$

6.2 CURVA DE CALIBRACIÓN NORMAL EN EL ANÁLISIS DE MALATIÓN

Tabla #10 DATOS DE CURVA DE CALIBRACIÓN NORMAL

Conc / ppm	i_p / nA
0.808	2.667 2.667 2.833
1.616	5.000 4.833 5.167
2.424	7.667 7.833 7.667
3.231	10.333 10.167 10.500
4.039	12.500 12.833 12.833

Modelo lineal: $i_p = b_0 + b_1C$

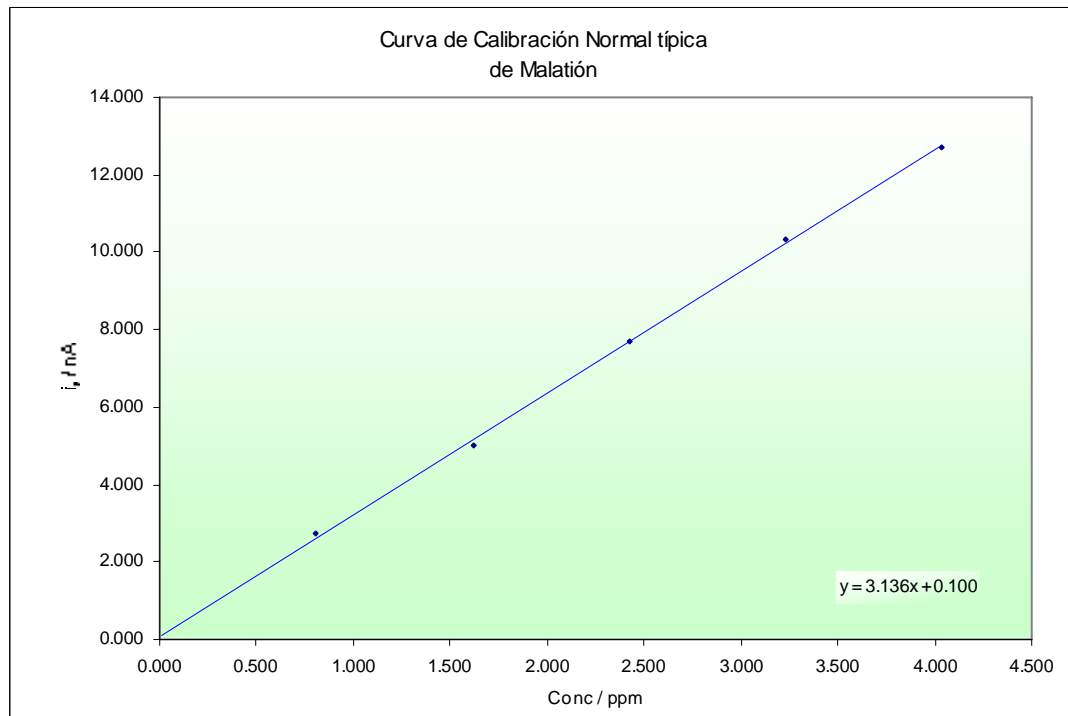
$b_0 = 0.100$

$b_1 = 3.136$

$r = 0.9996$

$r^2 = 0.9993$

Gráfico #4



6.3 POLAROGRAMA TÍPICO EN EL ANÁLISIS DE MALATIÓN

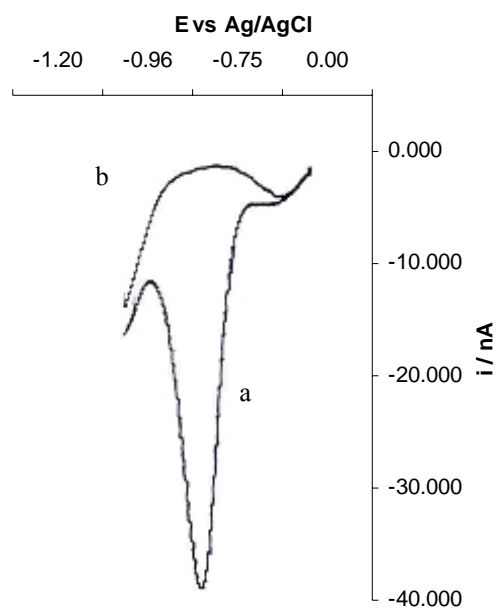


Figura 3. a) Polarograma típico de Malatión (12.12 ppm).
b) Línea base (electrólito de soporte).

6.4 CONSTANTES FÍSICAS DE SUBSTANCIAS UTILIZADAS

Tabla #12 TABLA DE CONSTANTES FÍSICAS

Nombre	Fórmula	Masa Molar	δ	P.F. °C	P.E. °C	Solubilidad	
						Agua	Otros
Acetato de Etilo	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.11	0.9005 ²⁰	-83.578	77.06	Sol	al, éter
Ácido clorhídrico	HCl	36.46	$1.187^{-84.9}$ 1.000 ^{gas} g/l	-114.8	-84.9	56.1g ⁶⁰	al, éter, ben
Cloruro de litio	LiCl	42.39	2.068 ²⁵	614	1325-60	63.7 ⁰	al, met, ace
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46.07	0.7893 ²⁰	-117.3	78.5	∞	éter, ace, ben
Hidróxido de Sodio	NaOH	40.00	2.130	318.4	1390	42 ⁰	al, glic, éter
Malatión	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.36	1.23 ²⁵	2.8	156-7 ^{0.7} mmHg	145mg/L	solv org
Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio	(C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄	329.28	-	161-2	-	Lig	-

6.5 GENERALIDADES SOBRE EL MALATIÓN [14]

Nombres químicos:

- O,O-dimetil fosforoditioato mercaptosuccinato de dietilo.
- (dimetoxi fosfinotioil) tiobutanodioato de dietilo.

Nombres comerciales:

Citió, Celtión, Dielatió, Maltox, Exatió, entre otros.

Tipos de formulaciones:

Emulsión concentrada, soluciones oleosas, polvos mojables, polvos, etc.

Usos:

En agricultura, ganadería, avicultura, acuicultura, bodegas de almacenamiento, programas de salud pública, ornamentales y usos domésticos.

Síntomas más frecuentes en intoxicación por pesticidas órganofosforados:

Dolor de cabeza, mareo, debilidad, calambres musculares, náusea, dolor abdominal, diarrea y sudoración.

También puede ocurrir visión borrosa o pérdida de esta, confusión, dolor en el pecho, dificultad respiratoria, tos y edema pulmonar. La incontinencia, pérdida de la conciencia y convulsiones indican intoxicación severa.

Emergencias y Primeros auxilios

Contacto con la piel:

Lavar con agua y jabón.

Ingestión:

Si la víctima está alerta y la respiración no ha disminuido se puede inducir el vómito. Consiga atención médica de inmediato.

Inhalación:

Trasladar al afectado a un lugar ventilado. Si la respiración se ha detenido, dar respiración artificial. Mantener a la víctima caliente y en reposo. Consiga atención médica de inmediato.

Contacto con los ojos:

Lavar los ojos inmediatamente y con abundante agua, parpadeando ocasionalmente. Consiga atención médica de inmediato.

Incendios:

En incendios donde el Malatión toma parte es posible la formación de gases y vapores tóxicos tales como dióxido de azufre, vapores de ácido fosfórico y monóxido de carbono.

Compatibilidad:

Es compatible con la mayoría de los insecticidas y fungicidas excepto con materiales alcalinos. En contacto con oxidantes fuertes puede causar incendios o explosiones.

En caso de derrames o fugas de Malatión:

Ventilar el área afectada.

Eliminar el Malatión con arena seca, tierra u otro material similar.

CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jura, Walter H. ANALYTICAL CHEMISTRY, 27, 525 (1955).
- [2] Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL. 16th Edition. Volumen I. AOAC Official Method 970.53 (1995).
- [3] Extension Toxicology Network, EXTTOXNET.
<http://ace.ace.orst.edu/info/exttoxnet>
- [4] Katzung, Bertram G. Farmacología Básica y Clínica. 6^{ta} Edición. Editorial El Manual Moderno, S.A. de C.V. (1996).
- [5] U.S. Environmental Protection Agency. Pesticides: Organophosphates. Malathion.
<http://www.epa.gov/pesticides/op/malathion.htm>
- [6] Spectrum Laboratories: Service Index.
<http://www.speclab.com/compound/C121755.htm>
- [7] Harris, Daniel C. Análisis Químico Cuantitativo. 3^{ra} Edición. Grupo editorial Iberoamericana. Versión en Español de la obra Quantitative Chemical Analysis. (1992).
- [8] Skoog, Douglas A. y Leary, James J. Análisis Instrumental. 4^{ta} Edición. McGraw Hill. (1994).
- [9] Vassos, Basil H. y Ewing, Galen W. Electroquímica Analítica. 1^{ra} Edición. Editorial Limusa. (1987).
- [10] Gustavo Delgado P. Principios de Estadística y Técnicas de Validación. UNAN-León. (1999).
- [11] Green, J. Mark. ANALYTICAL CHEMISTRY, (68) 305A-309A. (1996).
- [12] Miller, J. C. y Miller, J. M. Estadística para Química Analítica. 2^{da} Edición. Addison-Wesley iberoamericano. (1993).
- [13] Methods Validation. Waters Corporation.
<http://www.waters.com/WatersDivision/ContentD.asp?ref=JDRS-5LTGDL>
- [14] The Pesticide Management Education Program at Cornell University. Malathion.
<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/fenitrothion-metylpara/malathion/index.html>