



10  
29

# Universidad Nacional Autónoma de México

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES "ZARAGOZA"

DETERMINACION DE UN COMPUESTO ORGANO-  
FOSFORADO (DIAZINON), EN FORMULACIONES  
DE PLAGUICIDAS POR CROMATOGRAFIA DE GASES  
Y ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
P R E S E N T A  
HUMBERTO CORREA ASTILLEROS



1990

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# INDICE

INTRODUCCION.....	1
Capítulo I	
GENERALIDADES .....	2
1.1. Plaguicidas fosforados.....	2
1.1.1. Vías de absorción.....	2
1.1.2. Acción farmacológica e intoxicación.....	2
1.1.3. Signos y síntomas de la intoxicación en el hombre.....	7
1.1.4. Pruebas clínicas de laboratorio.....	7
1.1.5. Tratamiento.....	7
1.1.5.1. Tratamiento sintomático.....	8
1.1.6. Medidas de seguridad.....	9
1.2. Toxicidad del diazinon.....	9
1.2.1. Toxicidad oral aguda.....	9
1.2.2. Toxicidad oral crónica.....	10
1.2.3. Toxicidad percutanea.....	10
1.3. Propiedades fisicoquímicas del diazinon.....	11
1.3.1. Nombres químicos y sinónimos.....	11
1.3.2. Formula y peso molecular.....	11
1.3.3. Descripción y punto de ebullición.....	11
1.3.4. Solubilidad.....	11
1.3.5. Estabilidad.....	11
1.3.6. Síntesis.....	12
1.4. Cromatografía.....	14
1.4.1. Cromatografía de gases.....	16
1.5. Espectroscopia ultravioleta-visible.....	19
Capítulo II	
2.1. Planteamiento del problema.....	22
2.2. Objetivos.....	23
2.3. Hipótesis.....	24

### Capítulo III

MATERIAL Y METODOS.....	25
3.1. Recursos.....	25
3.2. Muestreo de productos.....	26
3.3. Métodos.....	27

### Capítulo IV

4.1. Resultados.....	31
----------------------	----

### Capítulo V

5.1. Discusión de resultados.....	65
5.2. Conclusiones.....	67
5.3. Apendice.....	68
5.4. Bibliografía.....	72

## INTRODUCCION

Los plaguicidas son un grupo de productos agroquímicos, utilizados en la protección de cultivos y cosechas; mediante el combate de las plagas -- agrícolas, considerando el alto riesgo que representan para el ambiente, -- así como, por la exposición de las personas que fabrican, almacenan y quienes mezclan en el campo y aplican plaguicidas, es importante que esten enteradas de los peligros que encierra el descuido y empleo de estas substancias; se ha descrito la toxicidad del diazinon insecticida clasificado en el grupo de los insecticidas organo fosforados, ilustrando de esta manera la peligrosidad de estos compuestos. De tomar las precauciones necesarias en su manipulación, seguramente los casos fatales por envenenamiento originados por estas sustancias químicas serian menos frecuentes.

Por otra parte se emplearon dos técnicas analíticas instrumentales pa ra la determinación y cuantificación del diazinon en productos comerciales de diferente procedencia. Los métodos espectroscopia ultravioleta-visible y cromatografía de gases, fueron elegidos en función a la estructura mole- cular y características fisicoquímicas del compuesto. Se demostró median- te un análisis estadístico a los resultados obtenidos, que las técnicas -- utilizadas son adecuadas para la determinación y cuantificación del diazi- non; ya que resultaron lineales, exactas y precisas.

También se comprobó que el análisis estadístico es de gran utilidad - para la evaluación y utilización de las modernas técnicas analíticas ins- trumentales en la determinación y cuantificación de estos compuestos quími- cos altamente tóxicos.

**CAPITULO I**

## GENERALIDADES

## 1.1. PLAGUICIDAS FOSFORADOS. (1, 18)

Los plaguicidas orgánicos del fósforo. Se caracterizan por su estructura química similar, debido a que todos ellos pueden considerarse derivados del ácido fosfórico y por su forma de acción primaria semejante. Estos compuestos difieren extensamente en su toxicidad inherente y son distintos, hasta cierto punto, en lo que respecta a su velocidad de absorción, punto de acción máxima después de su absorción, y rapidez de destrucción o excreción.

## 1.1.1. VIAS DE ABSORCION. (1, 6, 18)

Los insecticidas organofosforados son venenos activos de contacto, ingestión e inhalación, se absorben por la piel y los tractos respiratorios y gastrointestinal y se distribuyen en el organismo rápidamente por vía sanguínea. La absorción por la piel tiende a ser lenta, pero debido a que son difíciles de remover de la piel, tal absorción es frecuentemente prolongada. La absorción por la piel algunas veces es mayor a temperaturas elevadas y es mucho mayor en presencia de dermatitis. Por esta razón la dermatitis puede originar graves envenenamientos después de una exposición que ordinariamente no causaría molestias.

## 1.1.2. ACCION FARMACOLOGICA E INTOXICACION. (1, 6, 12)

Los compuestos orgánicos del fósforo actúan como inhibidores irreversibles de la enzima colinesterasa, permitiendo así la acumulación de grandes cantidades de acetilcolina. El contenido de colinesterasa de varios tejidos no es afectado de igual forma en el mismo animal envenenado. El nivel de colinesterasa en todos los tejidos incluyendo el cerebro, puede bajarse el nivel de envenenamiento notablemente, sin afectar peligrosamente la función normal, especialmente si la reducción es gradual; casi tan importante como el grado de depresión de la colinesterasa, es la velocidad a la cual ocurre.

La inhibición elevada y por tiempo variable de la colinesterasa de la sangre y los tejidos por un proceso de fosforilación, paraliza su función de degradación de la substancia transmisora específica acetilcolina, provocando su acumulación y originando la intoxicación por acetilcolina ó sea - la acumulación de esta substancia en las sinapsis autónomas y centrales en las terminaciones postganglionares de los nervios parasimpáticos y motores. De donde la valoración del grado de inhibición de la colinesterasa - da una idea de la intoxicación por compuestos organofosforados. La persistencia en la inhibición puede variar con lo siguiente:

Algunos complejos organofosforados-acetilcolinesterasa son muy estables y prácticamente permanentes, mientras que otros son hidrolizados con relativa rapidez. Si el complejo es hidrolizado muy rápidamente, la actividad de la enzima se restaura rápido. Por esta razón, en estos casos, sólo se presentan intoxicaciones agudas, rápidamente reversibles, que provienen de sobreexposiciones agudas.

La regeneración de nueva acetilcolinesterasa es lenta, tiene lugar en una proporción del 1%, aproximadamente, del total por día. En consecuencia, si se absorbe suficiente cantidad de organofosforados, de tal manera que se inhiba permanentemente por día más del 1% en promedio de acetilcolinesterasa, habrá una lenta merma de las reservas de la enzima, la que no irá acompañada de signo alguno de enfermedad hasta que del 70 al 100% de la cantidad del contenido enzimático de los eritrocitos haya sido inactivada. En este momento, ocurrir los síntomas de intoxicación tan sólo que el trabajador tenga una exposición menor o diaria al compuesto. Por estas razones podemos hablar de los siguientes tipos de intoxicación.

a) Tipo uno.

Una sobreexposición aguda a un organofosforado u otro tipo de inhibidor de la acetilcolinesterasa que cause una rápida inhibición reversible - de la acetilcolinesterasa, puede producir una inhibición tipo uno. Los signos y los síntomas de la intoxicación aguda son rápidamente reversibles.

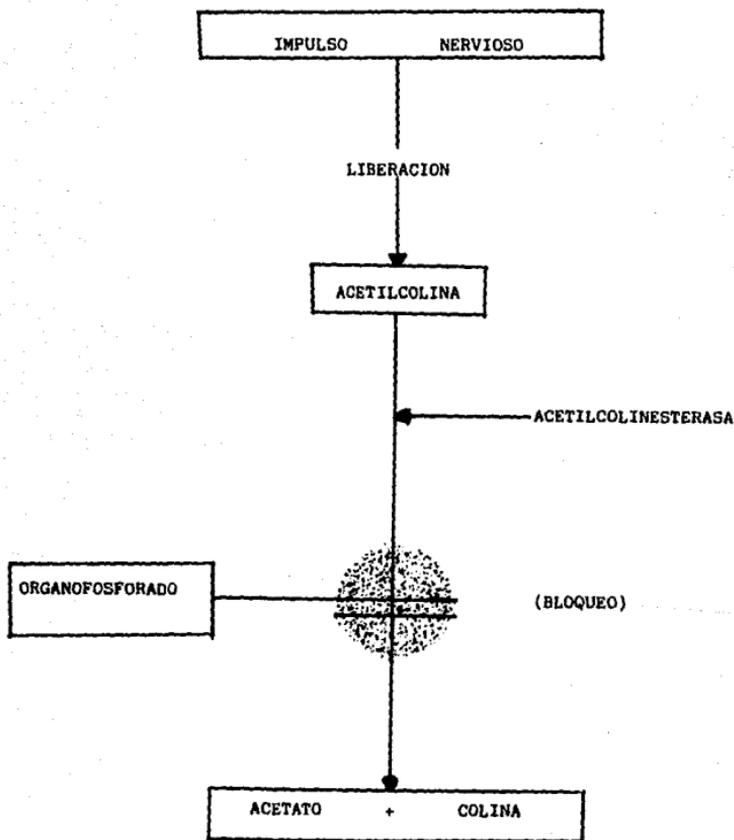
b) Tipo dos.

Una sobreexposición aguda a un organofosforado que cause una inhibición más persistente de la acetilcolinesterasa puede producir una intoxicación -- del tipo dos. Aunque los signos y síntomas iniciales de intoxicación son regresivos, por lo general entre 1 y 2 días, particularmente bajo tratamiento adecuado, la restauración de la actividad de la enzima a su nivel normal puede de tomar más tiempo, algunas veces semanas o unos cuantos meses.

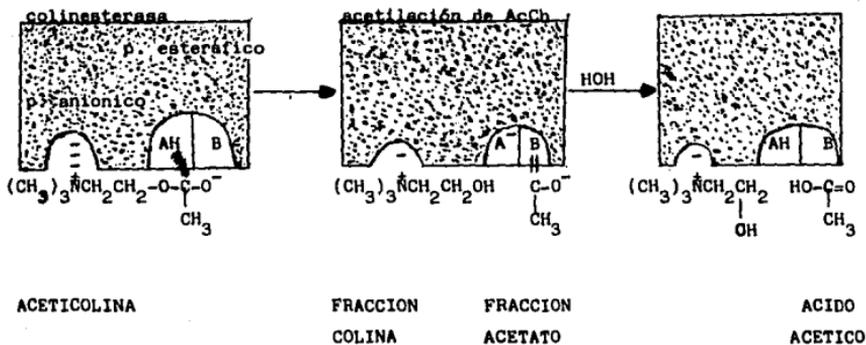
c) Tipo tres.

Es una ilustración de un caso en donde el trabajador esta expuesto día tras día a cantidades de organofosforados, que el grado de inhibición promedio diaria es mayor que el grado de restauración de la enzima. Por lo tanto, habrá una lenta disminución de acetilcolina. Este tipo de intoxicación solamente deberá esperarse con los organofosforados que causen una inhibición más bien persistente de la enzima. Hay 2 categorías de plaguicidas organofosforados: Los inhibidores directos y los indirectos. Los inhibidores directos son, por si mismos, activos inhibidores de la enzima, mientras que los indirectos, no inhiben por si mismos a la enzima y tienen que ser primero transformados por el hígado en el inhibidor activo. Esta situación motiva una gran diferencia en el riesgo de intoxicación. La sobreexposición a los inhibidores directos, por lo general produce síntomas de intoxicación incipiente muy rápidamente y, por lo tanto, permite interrumpir de inmediato la exposición y así evitar que continúe la afectación de más acetilcolina. Por otro lado, los inhibidores indirectos más insidiosos no actúan tan rápidamente, y así en el momento del surgimiento de los síntomas, hay tiempo todavía de que una cantidad adicional del tóxico sea liberado del hígado. De ahí que, debido a las cualidades de estos productos lentos para manifestarse fisiológicamente con rapidez, los accidentes con estos tipos de organofosforados tienden a ser mucho más severos que los causados por los inhibidores directos.

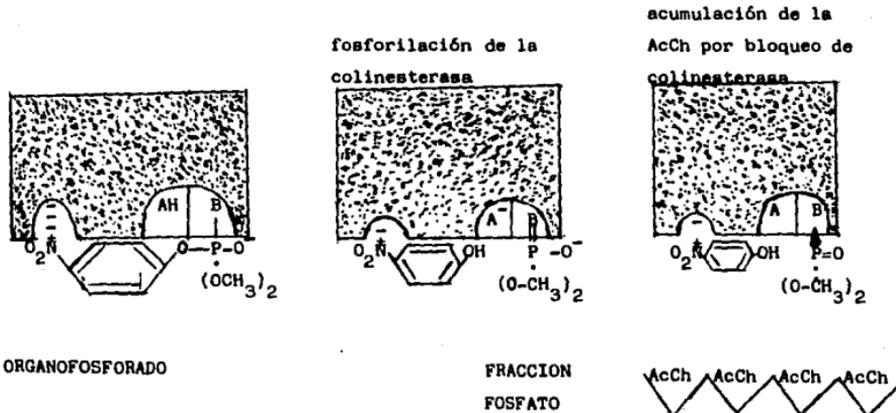
BLOQUEO DE LA CONDUCCION DEL IMPULSO  
POR UN COMPUESTO ANTICOLINESTERASICO.



CENTROS ACTIVOS DE LA COLINESTERASA  
Y DEGRADACION DE LA ACETILCOLINA.



BLOQUEO DE LA COLINESTERASA POR UN  
INSECTICIDA ORGANOFOSFORADO.



### 1.1.3. SIGNOS Y SINTOMAS DE LA INTOXICACION EN EL HOMBRE. (6, 12)

Los signos y síntomas están subordinados en una gran parte por lo menos a la inhibición de la colinesterasa. Los síntomas comunes incluyen dolor de cabeza, vértigos, nerviosidad, visión borrosa, debilidad, náuseas, calambres, diarrea y opresión del pecho. Los signos incluyen: exudación, miosis, lagrimeo, salivación y otras secreciones excesivas del tracto respiratorio, vómito, cianosis, edema papilar, espasmos musculares incontrolables, convulsiones, coma, pérdida de los reflejos y pérdida del control de esfínteres. Los últimos cuatro signos solamente se presentan en casos avanzados de intoxicación, pero no incluyen obtener un resultado favorable si se continúa el tratamiento enérgico. Por la ingestión accidental de pequeñas dosis, el comienzo de los síntomas de la intoxicación algunas veces se ha retardado 1 hora o más. En casos de intoxicación ocupacional, los síntomas con frecuencia se retardan unas horas, de tal manera que el trabajador puede llegar a enfermarse en su casa. Además, en casos de intoxicación ocupacional, los síntomas relativamente incapacitantes como náuseas, calambres, molestias de pecho, contracción muscular, frecuentemente siguen a los síntomas iniciales de vértigos, visión borrosa, pero el dolor de cabeza solamente después de un período de 2 a 8 horas, pero el inicio de los síntomas puede ser más rápido.

### 1.1.4. PRUEBAS CLINICAS DE LABORATORIO. (18)

Las pruebas clínicas de laboratorio señalan que son frecuentes la leucocitosis, albuminuria, acetonuria, glucosuria y puede presentarse hemoconcentración.

### 1.1.5. TRATAMIENTO. (6, 18)

Considerando la rapidez de curso clínico, en los casos graves en los que se sospecha de intoxicación por compuestos orgánicos del fósforo, no debe esperarse el resultado de la prueba de la colinesterasa para administrar atropina y el 2-PAM (yoduro de pralidoxima), o el toxogonin debido a que se perdería tiempo y peligraría la vida del paciente.

En casos muy severos el orden del tratamiento deberá ser el siguiente:

a) Respiración artificial. Si ésta se requiere, es preferible hacerla por medios mecánicos.

b) Sulfato de atropina. Administrar 2 a 4 mg., por inyección intravenosa, tan pronto como la cianosis desaparezca. Repetir a intervalos de 5 a 10 minutos hasta que aparezcan los signos de atropinización.

c) 2-PAM. Inyectar por vía intravenosa a dosis de 1 g., para adultos y 0.25 g., para niños.

d) Descontaminación. De la piel, estómago y ojos según sea indicado.

#### 1.1.5.1. TRATAMIENTO SINTOMÁTICO.

En los casos más comunes proceder como sigue:

a) Sulfato de atropina. Aplicar 1 a 2 mg., si aparecen los síntomas. Si se presentan secreciones excesivas, mantener al paciente completamente atropinizado. Continuar la administración cada hora hasta llegar a 25-50 mg., por día.

b) Descontaminación. De la piel, estómago y ojos según sea indicado.

c) 2-PAM. En inyección intravenosa lenta, si el paciente no responde satisfactoriamente al sulfato de atropina. Dosis de 1 g., para adultos y de 0.25 g., para niños.

La dosis recomendada de sulfato de atropina es mayor que la empleada convencionalmente para otros fines, pero en estos casos esta dentro de los límites de seguridad. El sulfato de atropina alivia muchos de los síntomas molestos, reduce el bloqueo y seca las secreciones del tracto respiratorio. La persona intoxicada por compuestos orgánicos del fósforo anticolinesterá-

sicos, tiene un incremento de tolerancia para el sulfato de atropina. En presencia de intoxicación anticolinesterásico grave, puede administrarse en 1 día 40 mg., de sulfato de atropina sin producir síntomas atribuibles a esta substancia. Los efectos de la inyección intravenosa de sulfato de atropina se inicia dentro del período de 1 a 4 minutos y alcanza su máximo a los 8 minutos. En todos los casos deberá mantenerse un grado de atropinización ligera durante 24 hs., y en casos graves por lo menos 48 hs.

#### 1.1.6. MEDIDAS DE SEGURIDAD. (18)

El envenenamiento entre las personas que trabajan con los insecticidas orgánicos del fósforo más tóxico puede prevenirse en la forma siguiente.

a) Platicas sobre cuidado constante y concienzudo por parte de cada -- trabajador.

b) Auxiliares mecánicos, tales como ropa protectora, mascarillas y ventilación satisfactoria de la planta.

c) Inspección sistemática de las condiciones de trabajo.

#### 1.2. TOXICIDAD DEL DIAZINON. (1, 12)

El diazinon es un éster fosfórico y la mayor parte de estos ésteres -- son altamente tóxicos. En virtud de haberse encontrado que es un producto altamente activo para combatir las moscas y cucarachas resistentes a otros, insecticidas halógenados, fué necesario determinar el grado de toxicidad -- del diazinon en los seres de sangre caliente.

Las pruebas de toxicidad fueron las siguientes:

##### 1.2.1. TOXICIDAD ORAL AGUDA.

El valor tóxico agudo LD<sub>50</sub> para ratones cuando es administrado oralmente por el tubo estomacal son: en goma arábica 85-135 mg/kg., en acei-

te de maíz 71-95 mg/kg., en emulsión 58-85 mg/kg., en polvo humectable ----  
89-135 mg/kg.

Para ratas las cifras correspondientes son: goma arábica 220-270 ----  
mg/kg., en emulsiones 150-350 mg/kg., en polvo humectable 220-750 mg/kg., -  
en aceite de maíz 100-150 mg/kg.

Para los puercos de guinea el LD<sub>50</sub> en goma arábica es 240-320 mg/kg. -  
Para los conejos el LD<sub>50</sub> en goma arábica es 130 mg/kg., en polvo humectable  
es 300-350 mg/kg.

#### 1.2.2. TOXICIDAD ORAL CRONICA.

La dosis diaria que se usó de diazinon es de menos de 20 mg/kg., en ra  
tas; menos de 5-10 mg/kg., en ratones; no se encontro ninguna tendencia de  
acumularse en el cuerpo, en otras palabras no produce efectos acumulato----  
rios.

#### 1.2.3. TOXICIDAD PERCUTANEA.

El ingrediente activo puro es relativamente fácil de absorber através  
de la piel y en cantidades pequeñas produce signos de inhibición de la coli  
nesterasa. Esto debe tomarse en consideración para su manejo en la elabora  
ción de insecticidas. Sin embargo es mucho más importante considerar ries  
gos que presenta en su uso en forma diluida que es como se utiliza en la --  
práctica.

Las pruebas de toxicidad se realizaron con:

- a) Polvo humectable
- b) Soluciones emulsificables
- c) Soluciones puras

### 1.3. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL DIAZINON. (1, 12)

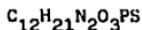
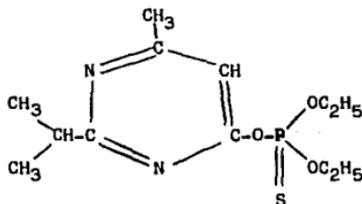
#### 1.3.1. NOMBRES QUIMICOS Y SINONIMOS.

O,O-dietil-O-(2-isopropil-6-metil-4-pirimidinil)tio fosfato.

Diazinon, Basudín, Diazol, Diazida, Dazzel, Neocidol.

#### 1.3.2. FORMULA Y PESO MOLECULAR.

PM.....304.3 g/mol.



#### 1.3.3 DESCRIPCION Y PUNTO DE EBULLICION.

P. eb.....83-84 °C. Bajo 0.002 mm Hg.

Se presenta en estado líquido de color café. (ambar)

#### 1.3.4. SOLUBILIDAD.

En agua a temperatura ambiente 0.004% P/V (40 ppm). miscible con disolventes alifáticos y aromáticos, alcoholes y cetonas, soluble en disolventes de petróleo.

#### 1.3.5. ESTABILIDAD.

Descompone alrededor de 120 °C., susceptible a oxidación; estable en - medios alcalinos pero lentamente hidrolizable en agua y ácidos diluidos; -- compatible con muchos pesticidas pero no puede ser combinado con fungicidas de cobre.

### 1.3.6. SINTESIS DEL DIAZINON.

El diazinon fué introducido en 1952, se obtuvo por condensación del etilacetoacetato y la isobutiramidina. La isobutiramidina se obtiene - como sigue.

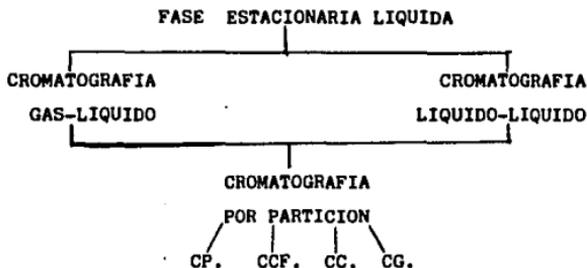


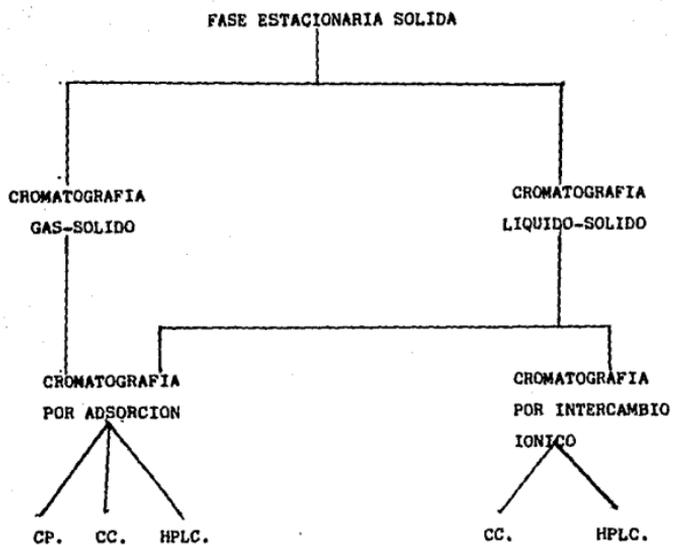
## 1.4. CROMATOGRAFIA: (5, 10)

La cromatografía es un término general aplicado a una gran variedad de técnicas analíticas y de separación basadas en la distribución de la muestra entre una fase móvil líquida o gaseosa y una fase estacionaria sólida o líquida. En sí, la cromatografía es un método físico de separación.

Las técnicas cromatográficas incluyen todo proceso en que la separación de una mezcla es realizada por la adsorción diferencial o solución de los componentes individuales entre dos fases inmiscibles. La forma común de la separación cromatográfica es la retención selectiva de cada uno de los componentes de una muestra en la fase estacionaria; esta retención es debida a diferencias en adsorción, partición, solubilidad, presión de vapor, tamaño molecular o carga iónica entre el soluto y la fase estacionaria involucrándose también un sistema de transporte o fase móvil. Las diferentes velocidades de elución de cada compuesto dependen de la distribución relativa o partición de dicho soluto entre las dos fases (estacionaria y móvil).

En términos generales, se puede decir que si la fase estacionaria es un sólido, el proceso se denomina "cromatografía de adsorción" mientras que si la fase estacionaria es un líquido el proceso se conoce como "cromatografía de partición". Según el tipo de interacción con la fase estacionaria podemos realizar la siguiente clasificación.





#### 1.4.1. CROMATOGRAFIA DE GASES. (7, 17)

La cromatografía de gases es uno de los métodos físicos de separación más eficaces. Los componentes que se van a separar, son llevados a través de la columna, por un gas de características inertes (gas portador). Los componentes de la muestra se reparten entre el gas portador y un disolvente líquido no volátil (fase estacionaria), el cual está soportado sobre un sólido inerte (soporte sólido). El disolvente retarda selectivamente la migración de los componentes de la mezcla a través de la columna, de acuerdo a sus coeficientes de partición, hasta que, recorrida cierta distancia, se forman en el gas portador bandas separadas, una por cada uno de los componentes. Las bandas de componentes salen de la columna en el gas portador y llegan al detector, el cual capta la presencia de cada componente y emite una señal eléctrica. Esta es llevada a un amplificador antes de ser transformada en una señal gráfica en el registrador. Así cada componente de la mezcla origina un pico, al cual se le conoce como pico cromatográfico, cuyo conjunto, obtenido desde el momento en que se introduce la muestra al sistema hasta que salen de él todos los componentes, se les llama cromatograma. La cromatografía de gases, como su nombre lo indica es empleada para el análisis de mezclas gaseosas, compuestos líquidos y sólidos que se puedan pasar al estado gaseoso.

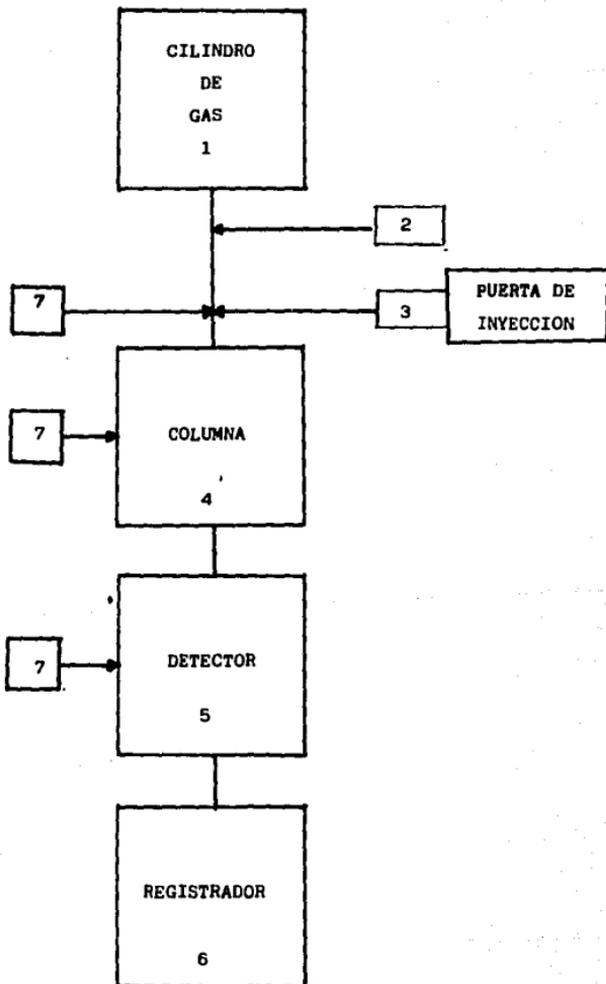
##### a) Métodos.

La cuantificación de las muestras puede efectuarse, con la combinación de un procedimiento apropiado en el cálculo del área de los picos y la selección de alguno de los siguientes métodos:

1. Normalización interna
2. Estandar interno
3. Estandar externo

## b) Instrumentación.

Las partes básicas de un cromatógrafo son:



1. Cilindro de gas. Nos proporciona la fase móvil, siendo el hidrógeno, nitrógeno, helio y argón los gases más utilizados.

2. Reguladores de flujo y presión del gas portador.

3. Puerta de inyección. Es un dispositivo que permite la introducción de la muestra en la corriente del gas portador. Se trata de una cámara situada a la entrada de la columna y calentada independientemente de ésta.

4. Columna. En la columna se realiza la separación de los componentes de la muestra. Las columnas son generalmente de vidrio o metal y clasificadas en dos tipos, empacadas y tubulares abiertas; las columnas tubulares -- abiertas presentan una alta resolución y el trayecto del gas a través de la columna es por un orificio sin restricciones, y el medio separador está en forma de recubrimiento sobre las paredes de la columna; las columnas empacadas pueden ser rellenas con un soporte activo o un sólido inerte cubierto -- con una fase líquida no volátil.

5. Detector. Establece con la sensibilidad necesaria la emergencia de los componentes separados, a medida que salen de la columna, produciendo la correspondiente señal eléctrica.

Los más utilizados son:

- I. Detector de Conductividad Térmica.
- II. Detector de Ionización de Flama.
- III. Detector de Captura de Electrones.
- IV. Detector Fotométrico de Flama.

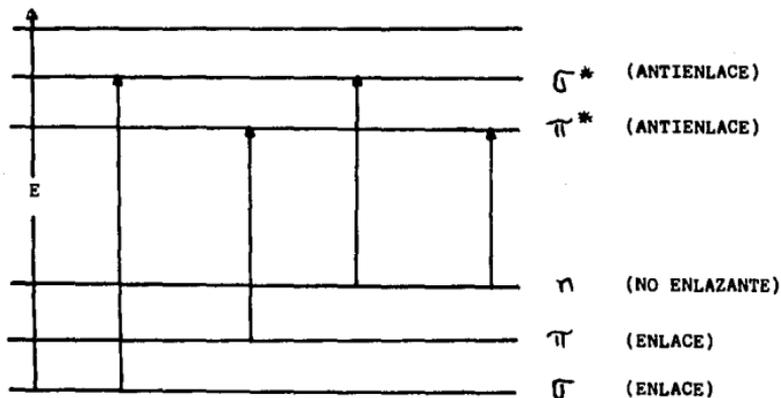
6. Registrador. Elaboración del cromatograma, es un sistema electrónico de amplificación y medida de la señal eléctrica.

7. Termostatos. Control de la temperatura del sistema.

## 1.5. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE. (3, 10, 15)

La absorción molecular en la región ultravioleta y visible del espectro depende de la estructura electrónica de la molécula. La absorción da por resultado la elevación de los electrones desde orbitales en el estado básico a orbitales de mayor energía en un estado excitado. La energía total de una molécula es la suma de su energía electrónica o de unión, su energía vibracional y su energía rotacional. La energía absorbida en la región ultravioleta produce cambios en la energía electrónica de la molécula que resulta de la transiciones de los electrones de valencia en la molécula. Estas transiciones consisten en la excitación de un electrón desde un orbital molecular lleno, normalmente un orbital "pi" de unión o "p" de no unión al siguiente orbital de mayor energía. La energía absorbida depende de la diferencia entre el estado básico y el estado excitado; cuanto menor es la diferencia de energía, mayor la longitud de onda de la absorción.

Las transiciones electrónicas más comunes que pueden ocurrir son las siguientes.



ENERGIA

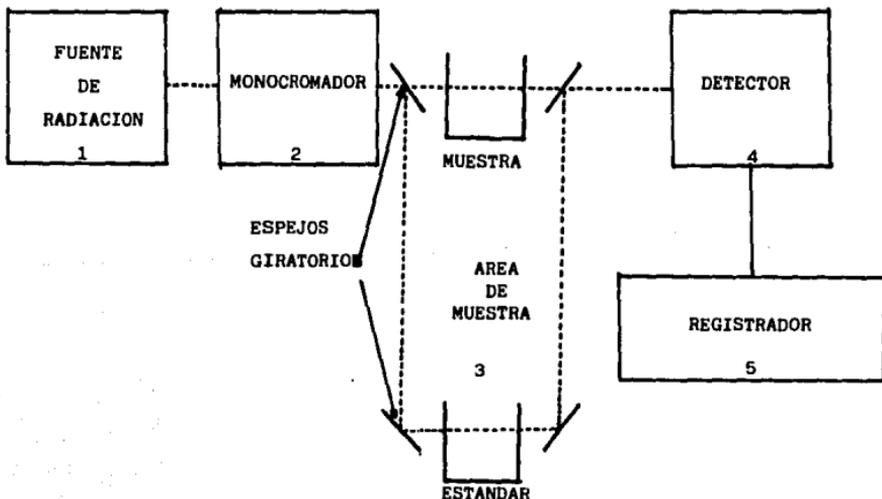
La evaluación cuantitativa de la absorción de energía radiante es mediante la ley de Beer. Dicha ley nos indica que cuando un haz de luz monocromática que se transmite en planos paralelos, penetra a un medio absorbente a ángulos rectos con las superficies planas y paralelas del medio, la --disminución de su poder de radiación con respecto al trayecto lumínico (espesor de la celda de muestra) b, o con la concentración del material absorbente C (en gramos por litro) sigue una progresión exponencial, representada en terminos de absorbancia por la siguiente expresión matemática:  $A=abc$

El análisis cuantitativo considera los siguientes metodos:

1. Método gráfico
2. Método proporcional
3. Método diferencial

a) Instrumentación.

El espectrofotómetro ultravioleta-visible consta de:



1. Fuente de Radiación con un rango continuo de longitudes de onda en la región del espectro bajo estudio. Los dos tipos de lámparas más comúnmente usadas son: La lámpara de descarga de deuterio o hidrógeno para la región ultravioleta, en el rango de 200 a 350 m $\mu$ ., y la lámpara de tungsteno para la región visible, cubre el rango de 350 a 800 m $\mu$ .

2. Monocromador la función principal es la de eliminar de la radiación de la fuente aquellas longitudes de onda que no se requieren para el análisis de la especie involucrada.

3. Area de Muestra denominada también celda de absorción y es el lugar donde se ubica la muestra y el estandar de referencia. La constitución de la celda de absorción depende del intervalo de longitud de onda -- que se usa, empleandose celdas de vidrio, sólo en la región visible y celdas de cuarzo en la región visible y ultravioleta.

4. Detector, es un mecanismo de conversión de energía que generalmente es un tubo fotomultiplicador que debe ser de sensibilidad uniforme y estable sobre el rango de energía usado, produciendo una señal eléctrica, -- que puede ser fácilmente relacionada a la intensidad de la energía radiante, transmitida por la muestra.

5. Registrador, que puede ser una unidad de observación en forma de escala o exposición digital y da las lecturas en absorbancia o transmitancia.

## **CAPITULO II**

## 2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En base a una revisión de resultados de análisis del ingrediente activo diazinon; en formulaciones comerciales, se ha observado que son variables, además determinaciones por técnicas volumétricas y algunas técnicas instrumentales no son confiables; ya que el diazinon es un compuesto que se hidroliza fácilmente en presencia de trazas de agua originando metabolitos o presentan limitaciones cuando en la formulación comercial vienen varios plaguicidas formulados, por lo tanto, los resultados pueden no ser confiables y representativos del compuesto. Se han elegido dos técnicas analíticas instrumentales, que pueden aplicarse en su determinación y que pueden resultar rápidas y confiables, presentando una mayor capacidad de respuesta por parte del compuesto hacia alguna de las dos técnicas.

## 2.2. OBJETIVOS.

- a) Identificación cualitativa del diazinon en plaguicidas formulados.
- b) Determinar la cuantificación del diazinon en plaguicidas formulados por cromatografía de gases y espectroscopia ultravioleta-visible.
- c) Establecer la técnica analítica más adecuada, para la determinación y cuantificación del diazinon considerando linealidad, exactitud y precisión.

### 2.3. HIPOTESIS.

Dado que el diazinon es un compuesto organofosforado, el cual, posee propiedades características tanto físicas como químicas, relacionadas con los átomos y grupos funcionales que conforman dicha molécula. Estas propiedades nos van a dar una respuesta específica en cromatografía de gases, así como, la capacidad de un grupo funcional característico de la molécula de absorber energía radiante en la región ultravioleta-visible del espectro a una longitud de onda específica. Serán, por lo tanto, empleadas estas dos técnicas analíticas instrumentales para su identificación y cuantificación en plaguicidas formulados.

### **CAPITULO III**

**MATERIAL Y METODOS.****3.1. RECURSOS.****MATERIAL**

Matraces volumétricos de 10 ml.  
Matraces volumétricos de 50 ml.  
Matraces volumétricos de 100 ml.  
Pipetas volumétricas de 1 ml.  
Pipetas volumétricas de 3 ml.  
Pipetas volumétricas de 5 ml.  
Pipetas volumétricas de 10 ml.  
Pipetas volumétricas de 25 ml.  
Vasos de precipitados de 250 ml.  
Jeringas de precisión líquida.  
Celdas de cuarzo de 1 cm. de espesor.

**INSTRUMENTOS.**

Cromatógrafo de gases marca Tracor 222.  
Detector de ionización de flama.  
Columna empacada con OV-17 al 5% sobre cromosorb WHP-60/80 M.  
Espectrofotómetro ultravioleta-visible Beckman Modelo 35.  
Agitador mecánico.  
Centrifuga.

**REACTIVOS.**

Acetona grado espectro.  
Alcohol etílico reactivo analítico.  
Estándar de diazinon con una pureza del 97.27%.  
Sulfato de sodio anhidro.

**3.2. MUESTREO DE PRODUCTOS.**

Recolección de 25 a 30 productos comerciales que en su formulación el ingrediente activo sea el diazinon o productos que se encuentren en almacén y que no hayan sufrido alteraciones significativas.

**PROCEDENCIA DEL PRODUCTO.**

Ciba Geigy Mex.

Unión Carbide Mex.

Koraquimia S.A. de C.V.

Velsimex S.A. de C.V.

Agricultura Nacional de Jalisco S.A.

**PRESENTACION.**

Diazinon 25 E.

Diazol 25 E.

Diazinon 25 E.

Velidol 25 CE.

Diazinon 25 E.

### 3.3. METODOS.

#### 3.3.1. Cromatografía gas-líquido utilizando detector de ionización de flama.

##### Fundamento.

El método se basa en el acarreo de los componentes de una muestra dada por una fase móvil representada por un gas inerte, a través de una columna empacada con una fase estacionaria de material adecuado. Este acarreo arroja una diferencia en la velocidad de migración de dichos componentes, que es inversamente proporcional al grado de afinidad de cada uno de ellos, por la fase estacionaria, propiedad que se aprovecha para su separación, facilitando con esto su identificación y cuantificación.

##### Condiciones de operación.

Temperatura de columna	175	°C.
Temperatura de inyección	260	°C.
Temperatura de detector	255	°C.
Gas acarreador	Nitrógeno	
Presión del gas acarreador	40-60	psi.
Presión del hidrógeno	20	psi.
Presión del aire	30	psi.

##### Preparación del estándar.

a) En un matraz volumétrico de 100 ml., pesar 100 mg. de diazinon estándar.

b) Agregar 50 ml., de acetona, disolver mediante agitación y llevar al volumen (aforo).

##### Preparación de la muestra.

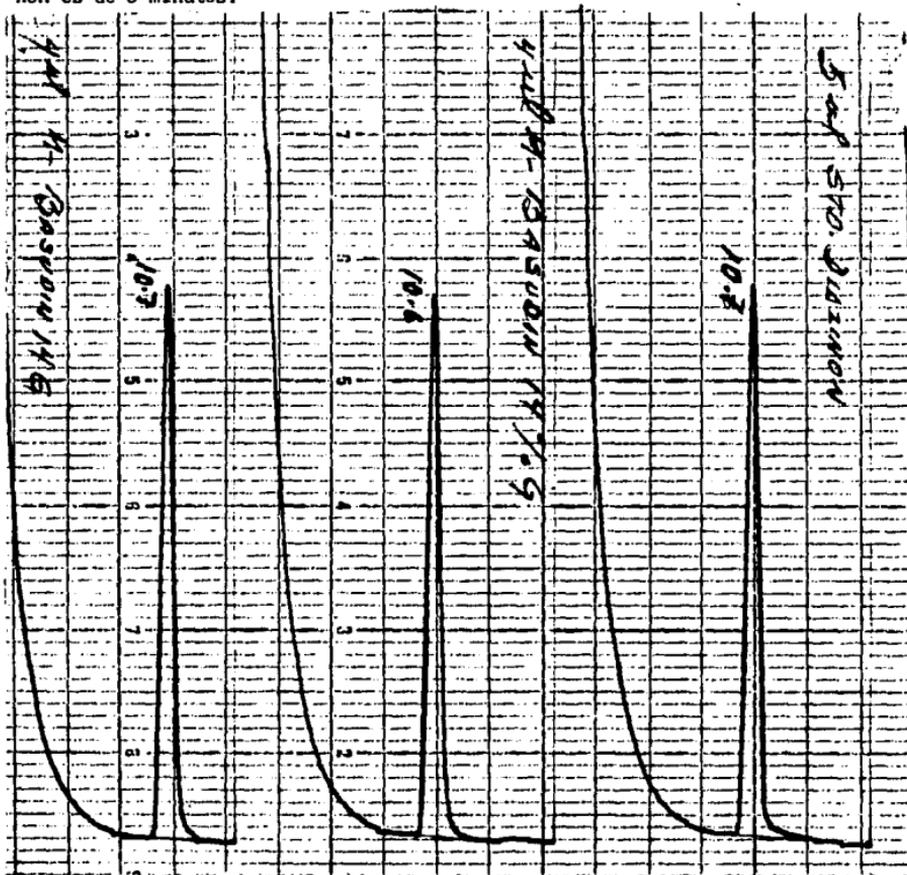
a) En un matraz volumétrico de 25 ml., pesar una porción de muestra --- equivalente a 0.04 g., de diazinon.

b) Agregar acetona y disolver mediante agitación vigorosa, para extraer el diazinon, llevar al volumen (aforo).

Para el caso de materiales granulares agitar mecánicamente por 30 minutos, o manualmente en forma intermitente por una hora.

Determinación.

Inyectar con ayuda de una jeringa de precisión líquida 3 microlitros de estándar de diazinon y si es necesario, ajustar los parámetros del instrumento. Inyectar el volumen adecuado hasta obtener una separación completa dentro de un tiempo razonable. Realizar inyecciones tanto de las soluciones estándar y muestra en forma alternativa. El tiempo de retención para el diazinon es de 6 minutos.



### 3.3.2. Determinación por espectroscopia ultravioleta-visible.

#### Fundamentos.

Se basa en la medición de la absorción de luz producida por la interacción de las moléculas de la muestra con energía radiante en el rango ultravioleta o visible, en función de la longitud de onda, obteniendo como resultado la absorbancia de la solución.

#### Condiciones de operación

Longitud de onda                      248 nm.

Abertura de slit                      0.2 mm.

#### Curva estándar.

- a) En un matraz volumétrico de 100 ml., pesar 100 mg. de diazinon estándar.
- b) Agregar 50 ml., de alcohol etílico.
- c) Agitar durante 5 minutos y aforar con alcohol etílico.
- d) En un matraz volumétrico de 100 ml., adicionar 5 ml., de la solución anterior y aforar con alcohol etílico., leer su absorbancia.
- e) Agregar alícuotas de 1, 3, 5, 10, 25 ml., de esta solución, en matraces volumétricos de 50 ml., respectivamente y aforar con alcohol etílico.
- f) Leer las respectivas absorbancias de las diferentes soluciones.
- g) Trazar una curva de calibración de absorbancia frente a concentración en mg/l diazinon/ml de alcohol etílico.

#### Preparación de la muestra.

##### Líquidos.

- a) En un matraz volumétrico de 100 ml., pesar una porción de muestra --equivalente a 20 mg de ingrediente activo diazinon.
- b) Agregar 50 ml., de alcohol etílico.
- c) Agitar vigorosamente durante 10 minutos y aforar con alcohol etílico

d) En un matraz volumétrico de 10 ml., adicionar un ml., de la solución anterior y aforar con alcohol etílico.

e) Proceder de igual forma con el diazinon estándar.

f) Leer las absorbancias respectivas.

**Polvos.**

a) En un matraz volumétrico de 100 ml., pesar una porción de muestra -- equivalente a 20 mg de ingrediente activo diazinon.

b) Agregar 50 ml., de alcohol etílico.

c) Agitar durante 15 minutos con ayuda de un agitador magnético.

d) Llevar al volumen y filtrar através de papel filtro (procurando dejar la mayor parte de sedimento en el matraz).

e) En un matraz volumétrico de 100 ml., adicionar 10 ml., de la solución anterior y aforar con alcohol etílico.

f) La solución de diazinon estándar se prepara de igual forma que para el caso de muestras líquidas.

g) Leer las absorbancias respectivas.

## CAPITULO IV

## 4.1. RESULTADOS. ( 4, 8, 14 )

Tabla No. 1

DATOS DE ABSORBANCIA PARA DETERMINAR A QUE LONGITUD DE ONDA OCURRE LA  
 MAXIMA ABSORCION DEL DIAZINON.  $C = 3 \times 10^{-2}$  mg/ml.

LONGITUD DE ONDA. nm.	ABSORBANCIA. m.	ABSORBANCIA. at.
240	0.271	0.274
242	0.315	0.314
244	0.363	0.363
246	0.409	0.408
247	0.438	0.434
248	0.469	0.467
249	0.430	0.435
250	0.422	0.420
251	0.406	0.405
252	0.403	0.402
253	0.399	0.399
254	0.391	0.390
255	0.385	0.389

Grafica I

GRAFICO 1. LONGITUD DE ONDA DE MÁXIMA

ABSORCIÓN DEL DIÁTOMO

○ ..... ESTUARIO

○ ..... BUCLETA

ABSORCIÓN  
0.00

0.10

0.20

0.30

0.40

0.50

240 242 244 246 248 250 252 254 nm.

LONGITUD DE ONDA

0.50

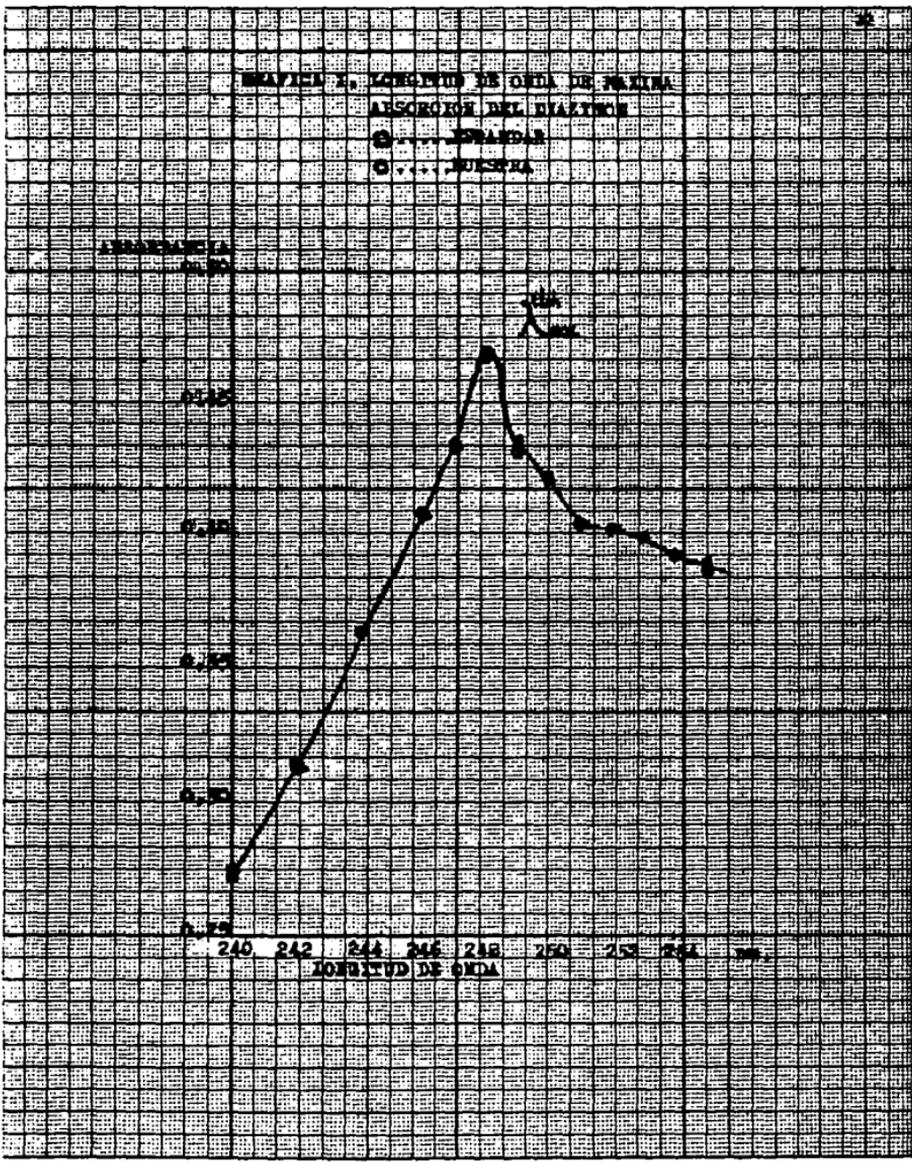


Tabla No. 2

---

 DATOS DE LA CURVA ESTANDAR DEL DIAZINON.  $P = 97.27\%$   $\lambda_{\text{max.}}^{\text{EtOH}} = 248 \text{ nm.}$ 


---

CONCENTRACION MG IA Diaz./ml.	ABSORBANCIA.
1. $9.8729 \times 10^{-4}$	0.019
2. $2.9681 \times 10^{-3}$	0.048
3. $4.9364 \times 10^{-3}$	0.090
4. $9.8729 \times 10^{-3}$	0.175
5. $2.4682 \times 10^{-2}$	0.418
6. $4.9364 \times 10^{-2}$	0.811

Pendiente.....  $m = 16.382372 \text{ mg IA Diaz./ml.}$

Ordenada al origen.....  $b = 0.006745551.$

Coefficiente de correlación.....  $r = 0.99980193.$

---

Grafica II

GRAFICA II. CURVA ESTACION DEL  
DETERMINO 5 - 07.075

ABSORBANCIA

1.0

0.9

0.8

0.7

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

0.0

CONCENTRACION  $\mu\text{g/l}$  (1000  $\mu\text{g/ml}$  X 10<sup>-3</sup>)

0

1

2

3

4

5

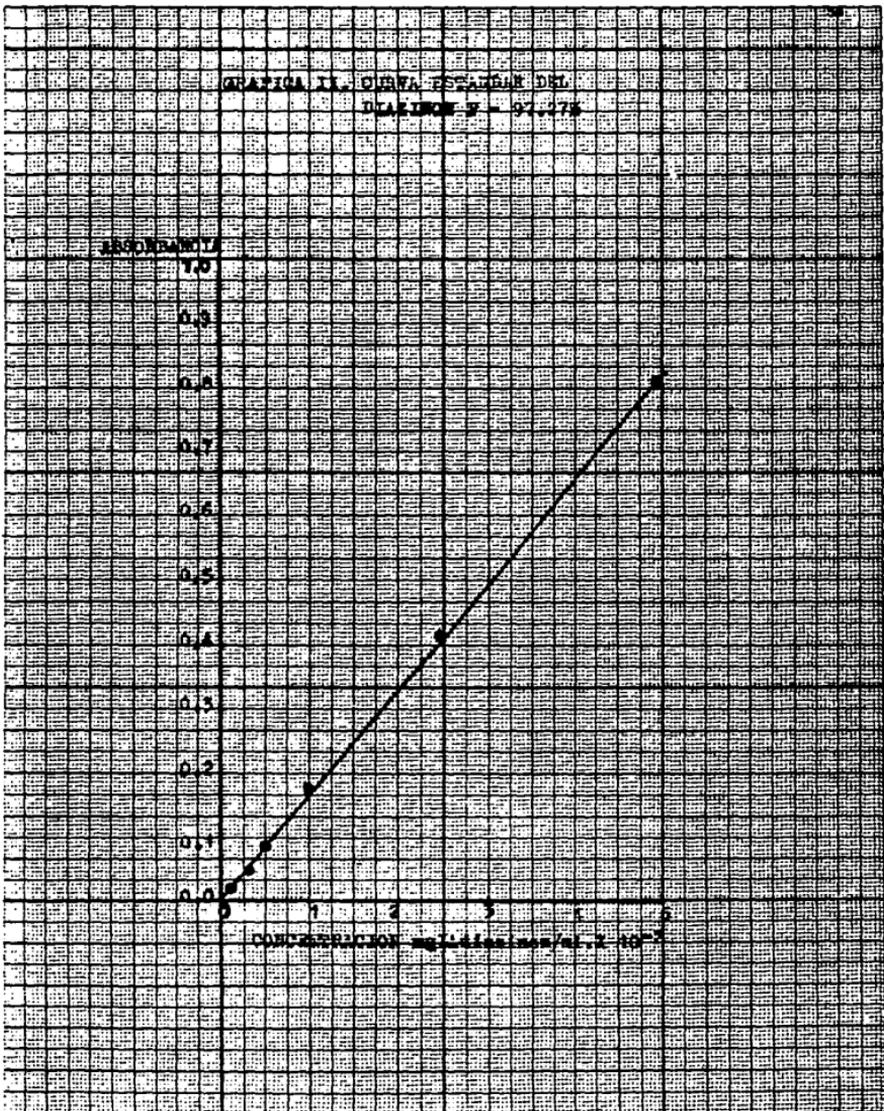


Tabla No. 3

---

 DATOS DE LA CURVA ESTANDAR DEL DIAZINON. P = 97.27%

 $\lambda_{\text{EtoH}}^{\text{max.}} = 248 \text{ nm.}$ 


---

CANTIDAD. mg.	ABSORBANCIA.
1. 0.0493645	0.019
2. 0.1480935	0.048
3. 0.2468225	0.090
4. 0.4936450	0.175
5. 1.2341100	0.418
6. 2.4682250	0.811

Pendiente.....m = 0.3276332 mg.

Ordenada al origen.....b = 0.0067828

Coeficiente de correlación.....r = 0.9998036

---

 Grafica III

GRAFICA III. CURVA ESTANDAR DEL  
DIATROM P. 97.27%

ABSORBIENCIA

1.0  
0.9  
0.8  
0.7  
0.6  
0.5  
0.4  
0.3  
0.2  
0.1  
0.0

0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5

CONCENTRACION mg. l.A.

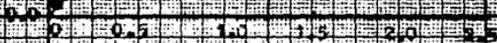


Tabla No. 4

DATOS DEL PORCIENTO DE RECUPERACION POR EL METODO: ESPECTROSCOPIA  
 ULTRAVIOLETA-VISIBLE EN LA DETERMINACION DEL DIAZINON.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 248 \text{ nm.}$

mg. adicionados.	mg. recuperados.	% de recuperaci3n.
20.00	20.00	100.00
20.00	19.90	99.500
20.00	19.40	97.000
20.00	20.50	102.50
20.00	20.20	101.00
40.00	40.02	100.05
40.00	41.20	103.00
40.00	40.60	101.50
40.00	39.92	99.800
40.00	41.12	102.80
60.00	60.00	100.00
60.00	58.13	96.880
60.00	61.33	102.21
60.00	59.20	98.660
60.00	60.66	101.10
80.00	80.03	100.03
80.00	80.00	100.00
80.00	80.66	100.82
80.00	81.33	101.66
80.00	79.33	99.160
100.0	100.0	100.00
100.0	98.00	98.000
100.0	102.02	102.02
100.0	99.99	99.990
100.0	101.02	101.02
$\bar{X} = 60.0000$	$\bar{X} = 60.1832$	$\bar{X} = 100.3483$
$S^2 = 800.00$	$S^2 = 801.68989$	$S^2 = 2.59376$
$S = 28.284271$	$S = 28.314129$	$S = 1.59354$

Tabla No. 5

## TRATAMIENTO DE DATOS POR EL METODO DE MINIMOS CUADRADOS.

X	Y	$(X-\bar{X})^2$	$(Y-\bar{Y})^2$	XY	$X^2$	$Y^2$
20.0	20.000	1600.0	1614.6895	400.000	400.0	400.0000
20.0	19.900	1600.0	1622.7362	398.000	400.0	396.0100
20.0	19.400	1600.0	1663.2694	388.000	400.0	376.3600
20.0	20.500	1600.0	1574.7563	410.000	400.0	420.2500
20.0	20.200	1600.0	1598.6562	404.000	400.0	408.0400
40.0	40.020	400.00	406.55460	1600.80	1600	1601.600
40.0	41.200	400.00	360.36180	1648.00	1600	1697.440
40.0	40.600	400.00	383.50170	1624.00	1600	1648.360
40.0	39.920	400.00	410.59720	1596.80	1600	1593.606
40.0	41.120	400.00	363.40550	1644.80	1600	1690.854
60.0	60.000	0.0000	0.0335000	3600.00	3600	3600.000
60.0	58.130	0.0000	4.2156000	3487.80	3600	3379.097
60.0	61.330	0.0000	1.3151000	3679.80	3600	3761.369
60.0	59.200	0.0000	0.9666000	3552.00	3600	3504.640
60.0	60.660	0.0000	0.2273000	3639.60	3600	3679.636
80.0	80.030	400.00	393.89540	6402.40	6400	6404.810
80.0	80.000	400.00	392.70550	6400.00	6400	6400.000
80.0	80.660	400.00	419.29930	6452.80	6400	6506.036
80.0	81.330	400.00	447.18710	6506.40	6400	6614.569
80.0	79.330	400.00	366.59990	6346.40	6400	6293.249
100	100.00	1600.0	1585.3775	10000.0	10000	10000.00
100	98.000	1600.0	1430.1103	9800.00	10000	9604.000
100	102.02	1600.0	1750.3178	10202.0	10000	10408.08
100	101.02	1600.0	1667.6442	10102.0	10000	10205.04
100	99.990	1600.0	1584.5813	9999.00	10000	9998.001
$\sum X = 1500$			$\sum (X-\bar{X})^2 = 20000$		$\sum Y^2 = 110591.03$	
$\sum Y = 1504.56$			$\sum (Y-\bar{Y})^2 = 20042.904$		$\sum X^2 = 110000$	
			$\sum XY = 110284.6$			

## a). Linealidad.

Tabla No. 6

---

 DATOS OBTENIDOS PARA LA LINEALIDAD DEL METODO: ESPECTROSCOPIA  
 ULTRAVIOLETA-VISIBLE EN LA DETERMINACION DEL DIAZINON.
 

---

mg. adicionados.	mg. recuperados.
( x )	( y )
1. 20	20.0000
2. 40	40.5720
3. 60	59.8640
4. 80	80.2700
5. 100	100.206

Pendiente.....m = 1.0005500

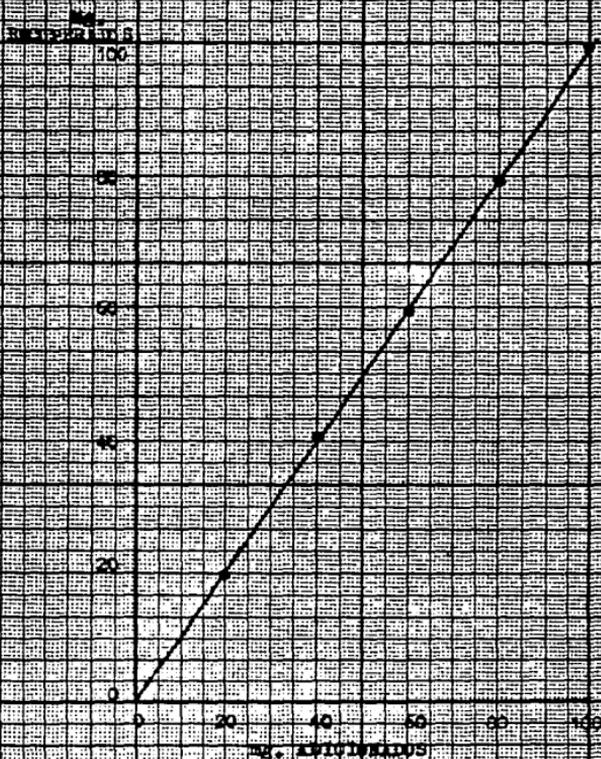
Ordenada al origen.....b = 0.1494000

Coefficiente de correlación.....r = 0.9999634

---

Grafica IV

GRAFICA IV. LINEALIDAD DEL METODO:  
ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBL.



ORDENADA AL ORIGEN "a".

$$a = \frac{(1504.56)(110000) - (1500)(110284.6)}{(25)(110000) - (1500)^2}$$

$$a = 0.15$$

PENDIENTE "b".

$$b = \frac{(25)(110284.6) - (1500)(1504.56)}{(25)(110000) - (1500)^2}$$

$$b = 1.00055$$

COEFICIENTE DE CORRELACION "r".

$$r = 1.00055 \sqrt{\frac{20000}{20042.904}}$$

$$r = 0.9994785$$

ERROR ESTANDAR DE REGRESION.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{(110591.03) - (0.15)(1504.56) - (1.00055)(110284.6)}{25 - 2}}$$

$$S_{y/x} = 0.9343556$$

ERROR ESTANDAR DE REGRESION MODIFICADO.

$$\hat{S}_{y/x} = \sqrt{\frac{(0.9343556)(25)}{25 - 2}}$$

$$\hat{S}_{y/x} = 1.0077718$$

La hipótesis para la linealidad, en base a la ordenada al origen sería la siguiente:

$$H_0 : A = 0$$

$$H_A : A \neq 0$$

Calculando "t" para la ordenada al origen se tiene:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{0.15 - 0}{(1.0077718) \sqrt{\frac{110000}{25(20000)}}}$$

$$t_{\text{calc.}} = 0.3173339$$

$t_{\text{tablas}} = \pm 2.07$  para un nivel de significancia de 0.05 y 24 grados de libertad.

#### INTERVALO DE CONFIANZA.

$$I.C._A = 0.15 \pm (2.07)(1.0077718) \sqrt{\frac{110000}{25(20000)}}$$

$$I.C._A = 0.15 \pm 0.973735$$

$$-0.823735 < A < 1.123735$$

La hipótesis para la linealidad, en base a la pendiente sería la siguiente:

$$H_0 : B = 1$$

$$H_a : B \neq 1$$

Calculando "t" para la pendiente se tiene:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{(1.00055)(28.2842) \sqrt{25-1}}{1.0077718}$$

$$t_{\text{calc.}} = 0.0756223$$

$t_{\text{tablas}} = \pm 2.07$  para un nivel de significancia de 0.05 y 24 grados de libertad.

#### INTERVALO DE CONFIANZA.

$$I.C._B = 1.00055 \pm (2.07) \left[ \frac{1.0077718}{(28.2842) \sqrt{25-1}} \right]$$

$$I.C._B = 1.00055 \pm 0.0150551$$

$$0.9854949 < B < 1.0156051$$

#### ECUACION DE LA RECTA AJUSTADA.

$$\hat{Y} = 1.00055\hat{X} + 0.15$$

## b). Exactitud.

Resultados obtenidos para el porcentaje de recuperación por el método: Espectroscopia ultravioleta-visible.

## RESULTADOS:

$$n = 25$$

$$\bar{X} = 100.3483$$

$$S = 1.59354$$

$$S^2 = 2.59376$$

$$E.S. = 0.318708$$

$$E = 0.6565385$$

## INTERVALO DE CONFIANZA.

$$\bar{X} = 100.3483 \pm (2.07)(1.5935/\sqrt{25})$$

$$\bar{X} = 100.3483 \pm 0.659709$$

$$99.68859 < \bar{X} < 101.00801$$

La hipótesis para la exactitud en éste caso es la siguiente:

$$H_0: \mu = 100\% \quad \text{hipótesis nula.}$$

$$H_a: \mu \neq 100\% \quad \text{hipótesis alternativa.}$$

$$t_{\text{calc.}} = \frac{100.3483 - 100}{1.5935/\sqrt{25}}$$

$$t_{\text{calc.}} = 1.0928773$$

$t_{\text{tablas}} = \pm 2.07$  para un nivel de significancia de 0.05 y 24 grados de libertad.

c). Precisión.

1. Repetibilidad.

Considerando una desviación típica de 3%.

La hipótesis para la repetibilidad en éste caso es la siguiente:

$H_0$  :  $\sigma \leq 3\%$  hipótesis nula.

$H_a$  :  $\sigma < 3\%$  hipótesis alternativa.

$\chi^2_{\text{tab}}$  para un nivel de significancia de 0.05 y 24 grados de libertad es de 36.4

$$\chi^2_{\text{calc.}} = \frac{(25-1)(2.5937)}{(3)^2}$$

$$\chi^2_{\text{calc.}} = 6.9162$$

INTERVALO DE CONFIANZA.

$$L_{\text{inf.}} = \sqrt{\frac{2.5937(25-1)}{39.4}} = 1.2569$$

$$L_{\text{sup.}} = \sqrt{\frac{2.5937(25-1)}{12.4}} = 2.24055$$

$$1.2569 < \sigma < 2.24055$$

## 2. Reproducibilidad.

Tabla No. 7

---

DATOS PARA EL ESTUDIO DEL EFECTO DE ANALISTA Y DIA PARA LA  
REPRODUCIBILIDAD DEL METODO: ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.

---

## ANALISTA.

	1(j=1)	2(j=2)
	A	B
DIA.	99.450	99.850
1(i=1)	101.92	101.71
	100.80	100.03
	C	D
	101.03	101.02
2(i=2)	100.50	100.36
	101.02	101.04

$$A = 99.450 + 101.92 + 100.80 = 302.17$$

$$B = 99.850 + 101.71 + 100.03 = 301.59$$

$$C = 101.03 + 100.50 + 101.02 = 302.55$$

$$D = 101.02 + 100.36 + 101.04 = 302.42$$

$$E = C + D = 302.55 + 302.42 = 604.97$$

$$F = A + B = 302.17 + 301.59 = 603.76$$

$$G = A + C = 302.17 + 302.55 = 604.72$$

$$H = B + D = 301.59 + 302.42 = 604.01$$


---

$$\frac{Sv_{1..}^2}{6} = \frac{G^2 + H^2}{6} = 121752.39 \dots \dots \dots (a)$$

$$\frac{Sv_{2..}^2}{6} = \frac{F^2 + E^2}{6} = 121752.47 \dots \dots \dots (b)$$

$$\frac{Sv_{3..}^2}{3} = \frac{A^2 + B^2 + C^2 + D^2}{3} = 121752.53 \dots \dots \dots (c)$$

$$Sv_{ijk}^2 = 121758.18 \dots \dots \dots (d)$$

$$\frac{v_{....}^2}{12} = \frac{(A + B + C + D)^2}{12} = 121752.35 \dots \dots \dots (e)$$

Para obtener la sumatoria de cuadrados de cada fuente de variación se hace de la siguiente manera:

$$A_j = a - e = 121752.39 - 121752.35 = 0.04$$

$$D_i = b - e = 121752.47 - 121752.35 = 0.12$$

$$DA_{ij} = c - a - b + e = 0.02$$

$$E_{k(ij)} = d - c = 5.65$$

Tabla No. 8

DATOS:	ESPERANZAS	MEDIAS	CUADRADAS.		
Fuente de variación	Grados de libertad	Sumatorias de cuadrados	Media cuadrada	F <sub>calc.</sub>	F <sub>teó.</sub>
$A_j$	1	0.04	0.04	0.0566	5.32
$D_i$	1	0.12	0.12	0.1699	5.32
$DA_{ij}$	1	0.02	0.02	0.0283	5.32
$\epsilon_{k(ij)}$	8	5.65	0.7063		

Tabla No. 9

DATOS DEL PORCIENTO DE RECUPERACION POR EL METODO: CROMATOGRAFIA DE GASES EN LA DETERMINACION DEL DIAZINON.

mg. adicionados.	mg. recuperados.	% de recuperacion.
25.00	24.820	99.280
25.00	25.150	100.60
50.00	49.60	99.200
50.00	48.600	97.200
50.00	50.180	100.36
50.00	50.480	100.96
75.00	75.520	100.69
75.00	73.720	98.290
75.00	75.710	100.94
75.00	75.900	101.20
100.0	98.390	98.390
100.0	99.980	99.980
100.0	98.640	98.640
100.0	101.63	101.63

$$\bar{X} = 67.857143$$

$$\bar{Y} = 67.737143$$

$$\bar{X} = 99.811429$$

$$S^2 = 663.26531$$

$$S^2 = 661.87659$$

$$S^2 = 1.623898$$

$$S = 25.753938$$

$$S = 25.726962$$

$$S = 1.274322$$

Tabla No. 10

## TRATAMIENTO DE DATOS POR EL METODO DE MINIMOS CUADRADOS.

X	Y	$(X-\bar{X})^2$	$(Y-\bar{Y})^2$	XY	$X^2$	$Y^2$
25.00	24.820	1836.7347	1841.8812	620.500	625.0	616.03240
25.00	25.150	1836.7347	1813.6647	628.750	625.0	632.52250
50.00	49.600	318.87750	328.95590	2480.00	2500	2460.1600
50.00	48.600	318.87750	366.23020	2430.00	2500	2361.9600
50.00	50.180	318.87750	308.25320	2509.00	2500	2518.0340
50.00	50.480	318.87750	297.80890	2524.00	2500	2548.2304
75.00	75.520	51.020400	60.572800	5664.00	5625	5703.2704
75.00	73.720	51.020400	35.794500	5529.00	5625	5434.6384
75.00	75.710	51.020400	63.566400	5678.25	5625	5732.0041
100.0	98.390	1033.1633	939.59760	9839.00	10000	9680.5921
100.0	99.980	1033.1633	1039.6018	9998.00	10000	9996.0004
100.0	98.640	1033.1633	954.98650	9864.00	10000	9729.8496
100.0	101.63	1033.1633	1148.7258	10163.0	10000	10328.657

$$\sum X = 950$$

$$\sum (X-\bar{X})^2 = 9285.7145$$

$$\sum Y^2 = 73502.761$$

$$\sum Y = 948.32$$

$$\sum (Y-\bar{Y})^2 = 9266.2723$$

$$\sum X^2 = 73750$$

$$\sum XY = 73620$$

## a). Linealidad.

Tabla No. 11

---

DATOS OBTENIDOS PARA LA LINEALIDAD DEL METODO: CROMATOGRAFIA DE  
GASES EN LA DETERMINACION DEL DIAZINON.

---

mg. adicionados. ( x )	mg. recuperados. ( y )
1. 25	24.9850
2. 50	49.7150
3. 75	75.2125
4. 100	99.6600

Pendiente.....m = 0.99809

Ordenada al origen.....b = 0.01250

Coefficiente de correlación.....r = 0.99997

---

Grafica V

GRAFICA Y LINEALIDAD DEL METODO:  
CROMATOGRAFIA DE GASES.

100  
REACTIVADOS

75

50

25

0

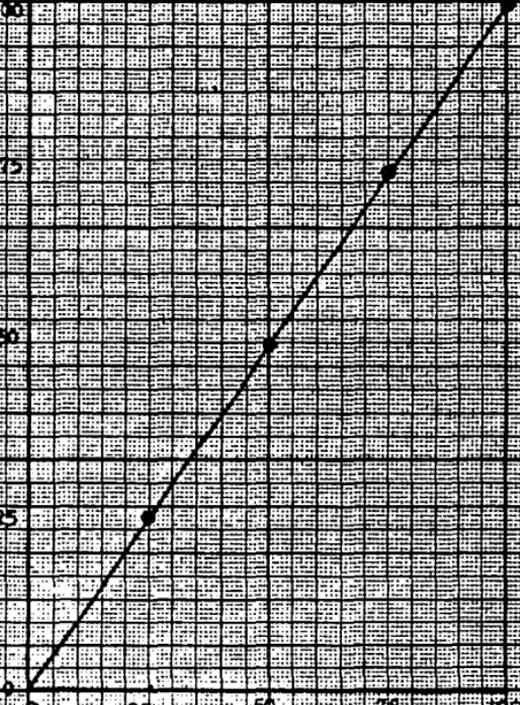
25

50

75

100

MG. ABZORABOP



ORDENADA AL ORIGEN "a".

$$a = \frac{(948.32)(73750) - (950)(73620)}{(14)(73750) - (950)^2}$$

$$a = -0.0030769$$

PENDIENTE "b".

$$b = \frac{(14)(73620) - (950)(948.32)}{(14)(73750) - (950)^2}$$

$$b = 0.9982769$$

COEFICIENTE DE CORRELACION "r".

$$r = 0.9982769 \sqrt{\frac{9285.7145}{9266.2773}}$$

$$r = 0.9993234$$

ERROR ESTANDAR DE REGRESION.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{(73502.761) - (-0.0030769)(948.32) - (0.9982769)(73620)}{14 - 2}}$$

$$S_{y/x} = 1.0219877$$

ERROR ESTANDAR DE REGRESION MODIFICADO.

$$\hat{S}_{y/x} = \sqrt{(1.0219877)(14/14-2)}$$

$$\hat{S}_{y/x} = 1.0919336$$

La hipótesis para la linealidad, en base a la ordenada al origen sería la siguiente:

$$H_0 : A = 0$$

$$H_A : A \neq 0$$

Calculando "t" para la ordenada al origen se tiene:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{(-0.0030769) - 0}{(1.0919336) \sqrt{\frac{73750}{14(9285.7145)}}}$$

$$t_{\text{calc.}} = -0.0037412$$

$t_{\text{tablas}} = \pm 1.77$  para un nivel de significancia de 0.05 y 13 grados de libertad.

#### INTERVALO DE CONFIANZA.

$$I.C. A = -0.0030769 \pm (2.16)(1.0919336) \sqrt{\frac{73750}{14(9285.7145)}}$$

$$I.C. A = -0.0030769 \pm 1.7764759$$

$$-1.7795528 < A < 1.773399$$

La hipótesis para la linealidad, en base a la pendiente sería la siguiente:

$$H_0 : B = 1$$

$$H_a : B \neq 1$$

Calculando "t" para la pendiente se tiene:

$$t_{\text{calc.}} = \frac{(0.9982769 - 1)(25.753938) \sqrt{14-1}}{1.0919336}$$

$$t_{\text{calc.}} = -0.146531$$

$t_{\text{tablas}} = \pm 1.77$  para un nivel de significancia de 0.05 y 13 grados de libertad.

#### INTERVALO DE CONFIANZA.

$$I.C. B = 0.9982769 \pm (2.16) \frac{(1.0919336)}{(25.753938) \sqrt{14-1}}$$

$$I.C. B = 0.9982769 \pm 0.0254001$$

$$0.9728768 < B < 1.023677$$

#### ECUACION DE LA RECTA AJUSTADA.

$$\hat{Y} = 0.9982769 \hat{X} - 0.0030769$$

b). Exactitud.

Resultados obtenidos para el porcentaje de recuperación por el método: Cromatografía de gases.

RESULTADOS:

$$n = 14$$

$$\bar{X} = 99.811429$$

$$S = 1.274322$$

$$S^2 = 1.623898$$

$$E.S. = 0.3405769$$

$$E = 0.7356439$$

INTERVALO DE CONFIANZA.

$$\bar{X} = 99.811429 \pm (2.16)(1.2743228/\sqrt{14})$$

$$\bar{X} = 99.811429 \pm 0.7356465$$

$$99.075783 < \bar{X} < 100.54708$$

La hipótesis para la exactitud en éste caso es la siguiente:

$H_0$  :  $u = 100\%$  hipótesis nula.

$H_a$  :  $u \neq 100\%$  hipótesis alternativa.

$$t_{\text{calc.}} = \frac{99.811429 - 100}{1.2743228/\sqrt{14}}$$

$$t_{\text{calc.}} = -0.5536808$$

$t_{\text{tablas}} = \pm 2.16$  para un nivel de significancia de 0.05 y 13 grados de libertad.

c). Precisión.

1. Repetibilidad.

Considerando una desviación típica de 3%.

La hipótesis para la repetibilidad en éste caso es la siguiente:

$H_0$  :  $\sigma \leq 3\%$  hipótesis nula.

$H_A$  :  $\sigma > 3\%$  hipótesis alternativa.

$\chi_{tab}^2$  para un nivel de significancia de 0.05 y 13 grados de libertad es de 22.4

$$\chi_{calc.}^2 = \frac{(14-1)(1.6238986)}{(3)^2}$$

$$\chi_{calc.}^2 = 7.0368939$$

INTERVALO DE CONFIANZA.

$$L_{inf.} = \sqrt{\frac{(1.6238986)(13)}{24.7}} = 0.9244909$$

$$L_{sup.} = \sqrt{\frac{(1.6238986)(13)}{5.01}} = 2.0527321$$

$$0.9244909 < \sigma < 2.0527321$$

## 2. Reproducibilidad.

Tabla No. 12

---

DATOS PARA EL ESTUDIO DEL EFECTO DE ANALISTA Y DIA PARA LA  
REPRODUCIBILIDAD DEL METODO: CROMATOGRAFIA DE GASES.

---

## ANALISTA.

	1(j=1)	2(j=2)
	A	B
DIA.	99.200	98.200
1(i=1)	101.08	101.20
	100.00	100.24
	C	D
	99.400	99.880
2(i=2)	100.40	99.200
	100.08	99.060

$$A = 99.20 + 101.08 + 100.00 = 300.28$$

$$B = 98.20 + 101.20 + 100.24 = 299.64$$

$$C = 99.40 + 100.40 + 100.08 = 299.88$$

$$D = 99.88 + 99.200 + 99.060 = 298.14$$

$$E = C + D = 299.88 + 298.14 = 598.02$$

$$F = A + B = 300.28 + 299.64 = 599.92$$

$$G = A + C = 300.28 + 299.88 = 600.16$$

$$H = B + D = 299.64 + 298.14 = 597.78$$


---

$$\frac{\sum Y^2_{i..}}{6} = \frac{G^2}{6} + \frac{H^2}{6} = 119588.83 \dots \dots \dots (a)$$

$$\frac{\sum Y^2_{.j.}}{6} = \frac{F^2}{6} + \frac{E^2}{6} = 119588.66 \dots \dots \dots (b)$$

$$\frac{\sum Y^2_{ij.}}{3} = \frac{A^2}{3} + \frac{B^2}{3} + \frac{C^2}{3} + \frac{D^2}{3} = 119589.23 \dots \dots \dots (c)$$

$$\sum Y^2_{ijk} = 119596.61 \dots \dots \dots (d)$$

$$\frac{Y^2_{...}}{12} = \frac{(A + B + C + D)^2}{12} = 119588.35 \dots \dots \dots (e)$$

Para obtener la sumatoria de cuadrados de cada fuente de variación se hace de la siguiente manera:

$$A_j = a - e = 119588.83 - 119588.35 = 0.48$$

$$D_i = b - e = 119588.66 - 119588.35 = 0.31$$

$$DA_{ij} = c - a - b + e = 0.09$$

$$\epsilon_{k(ij)} = d - c = 7.38$$

Tabla No. 13

DATOS:	ESPERANZAS	MEDIAS	CUADRADAS.		
Fuente de variación	Grados de libertad	Sumatorias de cuadrados	Media cuadrada	F <sub>calc.</sub>	F <sub>teó.</sub>
$A_j$	1	0.48	0.48	0.5203	5.32
$D_i$	1	0.31	0.31	0.3360	5.32
$DA_{ij}$	1	0.09	0.09	0.0976	5.32
$E_{k(ij)}$	5	7.38	0.9225		

Tabla No. 14

---

**RESULTADOS DEL TRATAMIENTO ESTADISTICO DE AMBOS METODOS ANALITICOS.**


---

Parámetro estadístico.	Método: ultravioleta-visible.	Método: cromatografía de gases.
n	25	14
$\bar{X}$	100,3483	99,811429
S	1,593540	1,2743228
$S^2$	2,593540	1,6238986
E.S.	0,318700	0,3405769
E	0,656530	0,7356439
I.C. <sub>exact.</sub>	99,68859 < u < 101,00801	99,208608 < u < 100,41425
I.C. <sub>preci.</sub>	1,2569 < $\sigma$ < 2,24055	0,924490 < $\sigma$ < 2,0527321
$t_{\text{tab.}}$	$\pm 2,07$	$\pm 1,77$
$t_{\text{calc.}}$	1,0928773	- 0,5536808
$\chi^2_{\text{calc.}}$	6,9162	7,0368939
$\chi^2_{\text{tab.}}$	36,4	22,4

---

## a). Linealidad.

Para realizar esta prueba se considera la siguiente hipótesis; en función a las pendientes:

$$H_0 : B_1 = B_2$$

$$H_a : B_1 \neq B_2$$

$$t_{\text{calc.}} = \frac{1.00055 - 0.9982769}{(0.9343 + 1.0219) \sqrt{\frac{1}{(110000) - \frac{(1500)^2}{25}} + \frac{1}{(73750) - \frac{(950)^2}{14}}}}$$

$$t_{\text{calc.}} = 0.0925269$$

$t_{\text{tablas}} = \pm 2.03$  para un nivel de significancia de 0.05 y 35 grados de libertad.

## b). Exactitud.

Para realizar esta prueba se considera la siguiente hipótesis:

$$H_0 : u_1 = u_2 \quad u_1 \text{ media experimental para el método: Espectroscopia ultravioleta-visible.}$$

$$H_a : u_1 \neq u_2 \quad u_2 \text{ media experimental para el método: Cromatografía de gases.}$$

$$S_p = \sqrt{\frac{(25-1)(2.59376)^2 + (14-1)(1.6238986)^2}{25 + 14 - 2}}$$

$$S_p = 1.5217034$$

$$t_{\text{calc.}} = \frac{(100.3483 - 99.811429)}{(1.5217034) \sqrt{1/25 + 1/14}}$$

$$t_{\text{calc.}} = 1.0569189$$

$t_{\text{tablas}} = \pm 2.03$  para un nivel de significancia de 0.05 y 35 grados de libertad.

## INTERVALO DE CONFIANZA.

$$100.3483 - 99.811429 \pm (1.69) \sqrt{(2.59354/25) + (1.6238986/14)}$$

$$0.536871 \pm 0.7922016$$

Límite inferior al 95% = - 0.2553306

Límite superior al 95% = 1.3290726

c). Precisión.

1. Repetibilidad.

La hipótesis para la repetibilidad es la siguiente:

$$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$H_a : \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$$

$$F_{\text{calc.}} = 2.59354/1.6238986 = 1.5971071$$

$$F_{\text{tablas}0.975, 24 \text{ g.l.}} = 2.54$$

$$F_{\text{tablas}0.025, 13 \text{ g.l.}} = 0.3937$$

2. Reproducibilidad.

La hipótesis a probar para la reproducibilidad es:

$$H_0 : MCE_1 = MCE_2$$

$$H_a : MCE_1 \neq MCE_2$$

Tabla No. 15

DATOS:	ESPERANZAS	MEDIAS	CUADRADAS.		
Fuente de variación.	Grados de libertad.	Media cuadrada del error: U.V.	Media cuadrada del error:U.V.	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>
A <sub>j</sub>	1	0.04	0.48	0.083	161.4
D <sub>i</sub>	1	0.12	0.31	0.387	161.4
DA <sub>ij</sub>	1	0.02	0.09	0.222	161.4

## CAPITULO V

## 5.1. DISCUSION DE RESULTADOS.

Durante el desarrollo del presente trabajo, se utilizaron dos técnicas analíticas instrumentales, para la determinación del diazinon en productos comerciales de diferente procedencia; realizando un tratamiento estadístico a los resultados obtenidos por ambas técnicas. Tomando en cuenta linealidad, exactitud y precisión.

a) El compuesto presenta un máximo de absorción de energía radiante, a una longitud de onda de 248 nm, debido a que se presentan transiciones del tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , en función a los electrones libres del grupo tiofosfato y del anillo aromático del compuesto. Tal absorción ocurre en la región ultravioleta normal.

b) Por el método de cromatografía de gases el compuesto presenta un tiempo de retención de 6 minutos, siendo este una indicación cualitativa de terminado por el grado de afinidad del compuesto con la fase estacionaria.

c) Con respecto a la hipótesis contrastada para evaluar la linealidad, en función a la ordenada al origen y a la pendiente, se acepta la hipótesis nula en ambos casos ya que:  $t_{0.025} < t_{calc.} < t_{0.975}$  y se afirma que los métodos espectroscopia ultravioleta-visible y cromatografía de gases en la cuantificación del diazinon son lineales.

d) En la evaluación de la exactitud determinada por la media poblacional, a la cual, se le asigna un valor de 100% y con respecto al contraste de hipótesis planteado, se acepta la hipótesis nula debido a que  $t_{calculada}$  para ambos métodos evaluados es menor que  $t_{tablas} = \pm 2.16$ . Para espectroscopia ultravioleta-visible y cromatografía de gases respectivamente, por lo tanto, se indica que los métodos son exactos en la cuantificación del diazinon, con sus respectivos intervalos de confianza.

e) En lo que respecta a la precisión se evaluarán ambos métodos analí-

ticos resultando repetibles, debido a que en la hipótesis contrastada se --- acepto la hipótesis nula, considerando una desviación típica de 3% y una sig nificancia de 0.05, determinandose también que los valores reales de desvia ción obtidos para los dos métodos, quedan dentro de los intervalos de con--- fianza encontrados, tanto para el método ultravioleta-visible como el método de cromatografía de gases. También se demostro mediante un análisis de va-- rianza que los dos métodos son reproducibles, por diferentes analistas en di ferentes días, debido a que  $F_{calculada} < F_{tablas}$ . Determinandose que no -- existe ningún efecto por parte de alguna de las fuentes de variación, en la determinación del diazinon por ambos métodos analíticos.

f) Se realizó una comparación estadística de ambos métodos y en lo que concierne a la evaluación de la linealidad, en función de las pendientes de los métodos utilizados; se acepto la hipótesis nula debido a que -----  $t_{calculada} < t_{tablas}$ . Para una significancia de 0.05 y 35 grados de liber tad, señalandose que no hay diferencia significativa entre las rectas de re gresión de los métodos ultravioleta-visible y cromatografía de gases. Por - otro lado se acepta la hipótesis nula de la hipótesis contrastada para la -- evaluación de la exactitud, demostrandose que no existe diferencia significa tiva entre la exactitud de ambos métodos. En cuanto a la repetibilidad y re producibilidad, dado que  $F_{calculada} < F_{tablas}$ , se acepta la hipótesis nula y de esta forma afirmar que no existe diferencia significativa en la repeti bilidad y reproducibilidad de los dos métodos.

## 5.2. CONCLUSIONES.

En base a los resultados derivados del análisis estadístico, de los datos obtenidos en la determinación y cuantificación del diazinon; mediante -- las técnicas instrumentales: espectroscopia ultravioleta-visible y cromatografía de gases se concluye que:

a) El compuesto en función a sus características fisicoquímicas y estructura molecular, responde adecuadamente a las dos técnicas analíticas utilizadas en su determinación y cuantificación.

b) La evaluación estadística, demostró que ambas técnicas analíticas, -- presentan una respuesta lineal, con respecto al compuesto, en el rango de -- concentraciones probadas.

c) Ambas técnicas analíticas resultaron ser lineales, exactas y precisas, demostrándose estadísticamente que no existe diferencia significativa -- entre los dos métodos probados; aunque el método de cromatografía de gases -- por la menor manipulación de la muestra, tiempos cortos de análisis y detección de metabolitos, represente mayores ventajas con respecto al método ultravioleta-visible; aún así las pruebas estadísticas validan correctamente -- cada una de estas técnicas.

d) Pueden emplearse cualquiera de los dos métodos analíticos con alta -- confiabilidad, para determinar y cuantificar el diazinon y su uso dependerá del equipo disponible en el laboratorio.

e) De acuerdo a los objetivos planteados, es posible afirmar que estos se cumplieron adecuadamente.

## 5.3. APENDICE.

a). Linealidad.

Ordenada al origen.

$$a = \frac{(\sum Y)(\sum X^2) - (\sum X)(\sum XY)}{n(\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

Pendiente de la recta.

$$b = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{n(\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

Coeficiente de correlación.

$$r = b \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{\sum (Y - \bar{Y})^2}}$$

Error estándar de regresión.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{(\sum Y^2) - a(\sum Y) - b(\sum XY)}{n - 2}}$$

Error estándar de regresión modificado.

$$\hat{S}_{y/x} = \sqrt{S_{y/x} (n/n-2)}$$

Intervalo de confianza para la ordenada al origen.

$$I.C._a = a \pm t_{0.975} (\hat{S}_{y/x}) \sqrt{\frac{\sum X^2}{n \sum (X - \bar{X})^2}}$$

Intervalo de confianza para la pendiente.

$$I.C._b = b \pm t_{0.975} \frac{S_{y/x}}{S_x \sqrt{n-1}}$$

Estadigráfico de contraste para la ordenada al origen.

$$t_{\text{calc.}} = \frac{a - A}{S_{y/x} \sqrt{\sum x^2 / n \sum (x - \bar{x})^2}}$$

Estadigráfico de contraste para la pendiente.

$$t_{\text{calc.}} = \frac{(b - B) S_x \sqrt{n-1}}{\hat{S}_{y/x}}$$

Ecuación de la recta.

$$\hat{S} = m\bar{X} + b$$

b). Exactitud.

Media aritmética.

$$\bar{X} = \sum X_i / n$$

Desviación estándar.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

Error estándar aproximado.

$$E.S. = S/\sqrt{n}$$

Error máximo de estimación con un 95% de probabilidad y  $n-1$  grados de libertad.

$$E = E.S. \cdot t_{0.975}$$

Intervalo de confianza con un 95% de probabilidad y  $n-1$  grados de libertad.

$$I.C. = \bar{X} \pm t_{0.975} S/\sqrt{n}$$

Estadigráfico de contraste con un 95% de probabilidad y  $n-1$  grados de libertad.

$$t_{\text{calc.}} = \frac{\bar{X} - u}{S/\sqrt{n}}$$

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## c). Precisión.

## 1. Repetibilidad.

$$\chi_{\text{calc.}}^2 = \frac{(n-1) S^2}{\sigma^2}$$

Estadigráfo de contraste.

$$\sqrt{\frac{(n-1) S^2}{\chi_{0.975}^2}} < \sigma < \sqrt{\frac{(n-1) S^2}{\chi_{0.025}^2}}$$

Intervalo de confianza.

## 2. Reproducibilidad.

Modelo lineal estadístico.

$$Y_{ijk} = u + A_j + D_i + AD_{ij} + \epsilon_{k(ij)}$$

Donde:

$Y_{ijk}$  observación  $i$ -ésimo día  $j$ -ésimo analista de la  $k$ -ésima repetición.

$u$  media general

$A_j$  analista  $j$ -ésimo.

$D_i$  día  $i$ -ésimo.

$AD_{ij}$  dependencia analista-día del  $i$ -ésimo nivel y  $j$ -ésimo nivel respectivamente.

$\epsilon_{k(ij)}$  error experimental de la  $j$ -ésima repetición dentro del  $i$ -ésimo tratamiento.

Para la interpretación estadística se realizó un análisis de varianza para el modelo estadístico mencionado.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	$F_{\text{calc.}}$
$A_j$	$j - 1$	$\frac{\sum Y_{.j.}^2}{jk} - \frac{Y_{...}^2}{ijk}$	$SC_A / j - 1$	$CM_A / CM_E$
$D_i$	$i - 1$	$\frac{\sum Y_{i..}^2}{jk} - \frac{Y_{...}^2}{ijk}$	$SC_D / i - 1$	$CM_D / CM_E$
$AD_{ij}$	$(j-1)(i-1)$	$\frac{\sum Y_{.i.}^2}{k} + \frac{\sum Y_{.j.}^2}{ik} - \frac{\sum Y_{.i.}^2}{jk} - \frac{Y_{...}^2}{ijk}$	$SC_{AD} / (j-1)(i-1)$	$CM_{AD} / CM_E$
$(ijk)$	$(k-1)ij$	$\sum Y_{ijk}^2 - \frac{\sum Y_{.ij.}^2}{k}$	$SC_E / (k-1)ij$	

Las  $F_{\text{calc}}$ , obtenidas por los cuadrados medios se comparan con las  $F_{\text{tablas}}$ ; lo que nos indica que tan reproducible es el método por la aceptación o rechazo de las hipótesis establecidas para cada fuente de variación.

### COMPARACION DE AMBOS METODOS.

#### a). Linealidad.

Estadigráfo de contraste.

$$t_{\text{calc.}} = \frac{B_1 - B_2}{\left( S_{y/x_1} + S_{y/x_2} \right) \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum X_1)^2}{n_1} + \frac{\sum x^2 - (\sum X_2)^2}{n_2}}}$$

$(n_1 - 2)(n_2 - 2)$  grados de libertad

1. método: ultravioleta visible.      2. método: cromatografía de gases.

#### b). Exactitud.

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Desviación.

$$t_{\text{calc.}} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_p \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

Estadigráfo de contraste.

g.l. =  $n_1 + n_2 - 2$

$$(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) \pm t_{0.975} \sqrt{S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2}$$

Intervalo de confianza.

#### c). Precisión.

##### 1. Repetibilidad.

$$F_{\text{calc.}} = S_1^2/S_2^2$$

Estadigráfo de contraste.

$$\frac{S_1^2/S_2^2}{\chi_{0.975}^2} \leq \frac{S_1^2/S_2^2}{\chi_{0.025}^2}$$

Intervalo de confianza.

##### 2. Reproducibilidad.

$$F_{\text{calc.}} = \frac{\text{cuadrado medio del error por U.V.}}{\text{cuadrado medio del error por C.G.}}$$

Estadigráfo de contraste

## 5.4. BIBLIOGRAFIA.

1. Barberá C., Pesticidas Agrícolas, Tercera edición, Edit. Omega, Barcelona Esp., 1976, pag. 147-157.
2. Clifford L.H., Ultraviolet and Visible Absorption Spectrophotometry, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, V. 3., Edited by Foster and Leslie E.U. 1974, pag. 578-618.
3. Creswell J.C., Runquist O., Campbell M.M., Análisis Espectral de Compuestos Orgánicos, Segunda edición, Edit. Diana, México, D.F. 1980, pag. ---9-62.
4. Chou Y.L., Análisis Estadístico, Segunda edición, Edit. Interamericana, México, D.F. 1984, pag. 299-332.
5. Dabrio V.M., Cromatografía de Gases, Primera edición, Edit. Alhambra, España, 1971, pag. 60-82.
6. De la Jara F., Manual de Toxicología y Tratamiento de las Intoxicaciones con plaguicidas. AMIPF, A.C., México, D.F. 1985.
7. Dickes G.J., Nicholas P.V.; Gas Chromatography in Food Analysis, Primera edición, Butterworth and Co. LTD., 1976, pag. 3-43. 321-343.
8. Guerra J., Finkelson J.M., Validación of Analytical Methods by Laboratories, Pharmaceutical Technology, 3, 74-84, 1986.
9. Gunter Z., Joseph S., Métodos Analíticos para Pesticidas y Reguladores - de Plantas de Crecimiento. Tomo VI, Análisis por Cromatografía de gases Edit. Gunter Zweig, New York, 1972, pag. 191-231.
10. Hobart H.W., Layne L.M., John A.D., Métodos Instrumentales de Análisis, Cuarta edición, Edit. Continental, México, D.F. 1981, pag. 175-230, 561
11. Lloyd R.S., Chromatographic Methods, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, V. 1., Edited by Foster and Leslie, E.U. 1974, pag. 302 - 313.

12. Louis L., Pesticides and Insecticides, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, V. 19., Edited by Foster and Leslie, E.U. 1974, pag. 578-618.
13. Merritt Jr. C., Gas Chromatography, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, V. 2., Edited by Foster and Leslie, E.U. 1974, pag. 157-195.
14. Murray R.S., Estadística, Primera edición, Edit. McGrawHill, México, -- D.F. 1988, pag. 217-222, 344-345.
15. Robert M.S., Clayton M.G., Morrill C.T., Identificación Espectrofotométrica de Compuestos Orgánicos, Primera edición, Edit. Diana, México, -- D.F. 1980, pag. 85-170.
16. The Merck Index, 9 th Edición, Published by Merck Co., Inc. Rahway, N.J. 1976
17. Tranchant J., Manual Práctico de Cromatografía en Fase Gaseosa, Primera edición, Edit. Toray-Masson, S.A., Barcelona Esp., 1972, pag. 49-186.
18. Velez L.E., Primeros Auxilios y Tratamiento de Envenenamiento por Plaguicidas, Fitofilo SARH-DGSV. 72, México, D.F. 1977, pag. 47-57.