UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK
ECUADOR
SER MEJORES

Nicole Álvarez Castillo

Límites de detección y apreciación de Cu, Ni, Zn, Cd en aguas, suelos y sedimentos de la Reserva Biológica Limoncocha para su validación analítica 2015-2017.

Justificación

- Por ser una Reserva Biológica con alta biodiversidad se considera necesario generar conciencia para el correcto manejo de ecosistemas logrando su conservación y desarrollo. Sin datos de fondo o base, sería imposible mantener un control efectivo sobre el medio físico de la reserva, lo que se agrava al encontrarse dentro de un bloque de producción hidrocarburífera, existiendo también producción agrícola y antropogénica en general. Los resultados obtenidos es de vital importancia que tengan confiabilidad y exactitud para esta investigación, razón por la cual se va realizar la validación analítica de Cu, Ni, Zn, Cd en aguas, suelos y sedimentos.

Hipótesis

- Se espera realizar la validación analítica por medio del equipo de Espectrofotómetro de Absorción atómica de horno de grafito (GFAAS) y el Espectrofotómetro de absorción atómica con llama (EAA) para el laboratorio de la Universidad Internacional SEK de la facultad de Ciencias Naturales y Ambientales basado en la legislación ecuatoriana, aportando una mayor credibilidad y confiabilidad a la metodología.

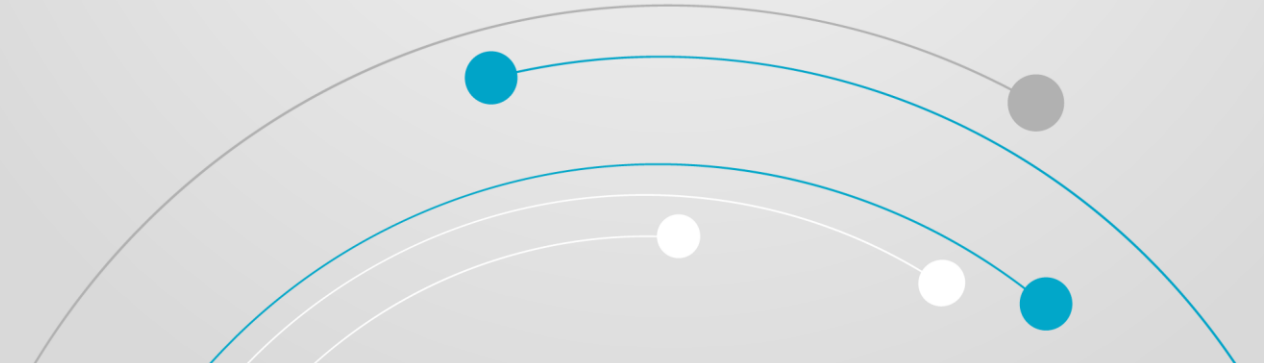
Objetivos

Objetivo General:

- Determinar los límites de detección y apreciación de Cu, Ni, Zn, Cd en aguas, suelos y sedimentos de la RBL para su validación analítica en el período del 2015-2017.

Objetivos Específicos:

- Verificar si es un análisis confiable y con una especificación de exactitud en base a la normativa, Acuerdo Ministerial 097A.
- Obtener resultados analíticos del porcentaje de recuperación, repetibilidad y del intervalo de confianza.
- Realizar comparaciones analíticas de blanco y muestra estándar para la validación del método.



Introducción

¿Qué es validación analítica?

- Confirmar que el método tiene un correcto desempeño.
- Examina características de desempeño del método. Factores influyentes de los resultados.
- Permite demostrar que el método es apto para el propósito y así resolver un problema analítico.

¿Qué hace la validación ?

- Disminuye o controla factores que llevan a la imprecisión o inexactitud de un dato obtenido, generando una mayor fiabilidad y aceptación de los datos.
- Comprueba que el procedimiento cumpla con ciertos criterios que son: exactitud y recuperación, precisión, repetitividad y reproducibilidad, especificidad, límite de detección, límite de cuantificación.
- Verifica que el método tenga un alto nivel de confianza al realizar los análisis en el laboratorio.

Los métodos tienen un margen de error propio del analito, el operador y los equipos utilizados, minimizarlos y estimar su tamaño con una precisión aceptable.

¿Porque validar un método?

- Es necesario validar un método ya que millones de pruebas, mediciones y exámenes se hacen cada día en laboratorios.

¿Cuando validar un método?

- Un método debe ser validado cuando es necesario demostrar que sus características de desempeño son adecuadas para el uso previsto.

Importancia del análisis de metales pesados

Por su elevada toxicidad, alta persistencia

Por su rápida acumulación en los organismos vivos y en el ambiente

La toxicidad es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos.

Fuentes de contaminación por metales pesados

Ciclos biológicos y geológicos

Origen natural

Origen Antropogénico

Actividades agrícolas y actividades industriales

Fuentes antrópicas de metales pesados

Fuentes	Metales Pesados
Lodos residuales	Cd, As, Pb, Cr, Zn, Co, B, Be, Br, Ce, Cu, Mn, Ge, Hg, Mo, Ni, Rb, Sn, Sr, V y Zr.
Riego	Cd, Pb, Se.
Fundidoras	Cd, Pb, Se, As, Sb, In y Hg
Plaguicidas	Pb, As, Hg, Br, Cu, V y Zn
Fertilizantes	Cd, As, B, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sr, Se, Sc, Sn, Te, U, V, Zn y Zr
Abonos	As, Se, Ba, Br, Co, Cr, Cu, F, Ge, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn y Zr.
Carbonatos	As, B, Ba, Ce, Cr, Cu, F, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Zn y Zr

Metodología

Área de estudio

Métodos de laboratorio

1 Muestreo

Muestras disponibles con pre tratamiento

2 Digestión de la muestra blanco

Estándar Methods: 3030E: Nitric Acid Digestion of Metals

3 Procedimiento de validación analítica

- Preparación de estándares.
- Preparación de estándar extra con un valor intermedio.
- Elección de la muestra problema.
- Medición

4 Reference Material

- Reference Material 8704 para suelos y sedimentos.
- EPA 3050 “Acid Digestion of sediments, Sludges and Soils”

5 Recomendaciones

- Lavado de materiales
- Calibración de equipos.
- Capacitación operadores.
- Conocimiento específico

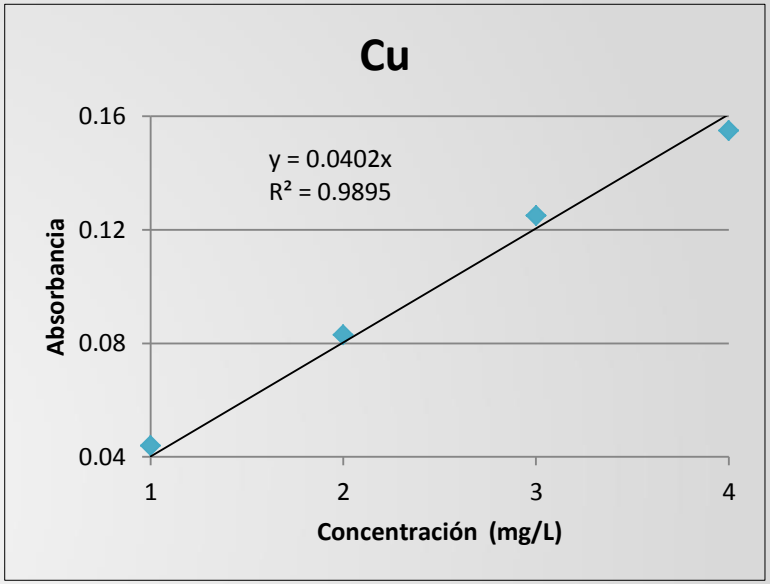
Parámetros analíticos de calidad para la validación del método

El límite de detección (LD)	LDexperimental=Xmedia+3DESV estándar
El límite de cuantificación (LC)	LCexperimental=Xmedia+10DESV estándar
Porcentaje de recuperación	% REC=((Valor experimental))/((Valor teórico))*100%
Repetibilidad	Repetibilidad=Smuestra/Media*100%
Intervalo de confianza (IC)	IC=+/- Tstudent(95%)*Smuestra
Desviación Estándar (Sr)	Sr=(∑(X-X)^2)/(n-1)
Media	X=(∑x/n)

Resultados y Discusión

Datos primarios para validación de Cobre en aguas, suelos y sedimentos en el intervalo de trabajo de 1 a 4 (mg/L) y 1 a 4 (mg/kg)

MUESTRA PROBLEMA			ESTANDAR (1,5mg/L) – (1,5 mg/kg)	BLANCO
AGUA (mg/L)	SUELO (mg del metal/kg del suelo)	SEDIMENTOS (mg del metal/kg del suelo)		
0,024	41,400	51,000	1,524	0,001
0,030	40,600	52,000	1,562	0,002
0,039	42,200	52,200	1,538	0,002
0,040	42,800	52,900	1,598	0,002
0,041	43,000	50,800	1,424	0,002
0,037	41,200	52,100	1,391	0,002
0,030	42,200	53,500	1,591	0,002
0,035	41,800	52,100	1,576	0,002
0,033	42,500	53,600	1,575	0,002
0,037	42,800	55,300	1,575	0,002



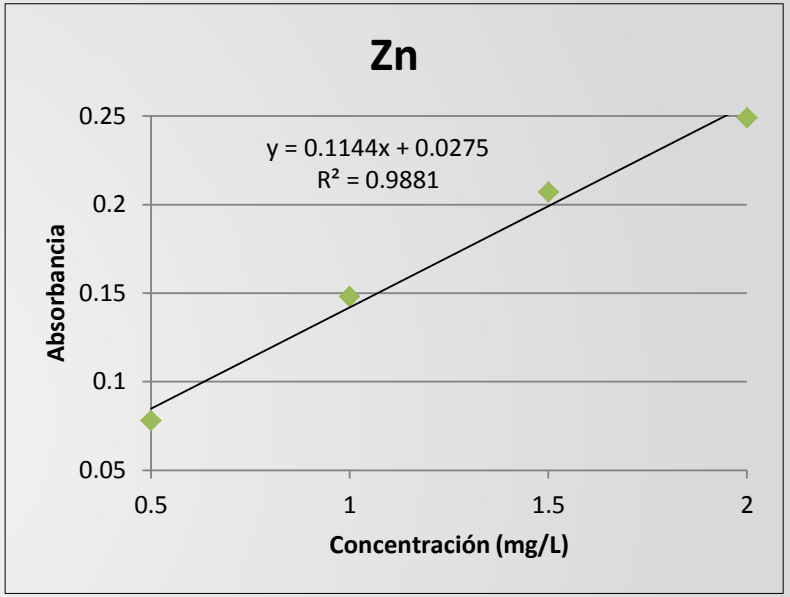
Resultados de validación de Cobre en aguas, suelos y sedimentos

COBRE			
PARAMETROS	**RESULTADOS**		
	AGUAS	**SUELOS**	**SEDIMENTOS**
INTERVALO DE CONFIANZA	0,003	0,457	0,773
EXACTITUD			
RECUPERACION ESTÁNDAR	102,360	102,360	102,360
PRECISION			
REPETIBILIDAD	85	98	97
COEFICIENTE DE VERACIDAD	15,486	1,873	2,536

OBJETIVOS DE VALIDACIÓN			
CU AGUAS:		AM 097 Aguas Tabla 2	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Cu (mg/L)	0,005
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 0.0025		
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 0.005		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/- 0,025		
CU SUELOS:		AM 097 Suelos Tabla 1	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Cu (mg/kg)	25
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 1		
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 25		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/- 1		
CU SEDIMENTOS:		Media Normativa Internacional	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Cu (mg/kg)	31.856
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 1	Desviación estándar	3.844
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 74		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/- 1		

Datos primarios para validación de Zinc en aguas, suelos y sedimentos en el intervalo de trabajo de 0,5 a 2 (mg/L) y 0,5 a 2 (mg/kg)

MUESTRA PROBLEMA			ESTANDAR (0,7 mg/L) - (0,7 mg/kg)	BLANCO
AGUA (mg/L)	SUELO (mg del metal/kg del suelo)	SEDIMENTOS (mg del metal/kg del suelo)		
0,489	46,100	98,000	0,767	0,024
0,462	46,100	99,300	0,779	0,025
0,478	45,900	99,700	0,743	0,025
0,476	45,300	99,800	0,750	0,024
0,402	45,800	98,100	0,750	0,025
0,425	45,700	97,000	0,701	0,024
0,414	46,100	97,800	0,709	0,025
0,427	45,700	97,800	0,707	0,024
0,456	46,200	99,100	0,729	0,025
0,468	46,900	99,300	0,737	0,024



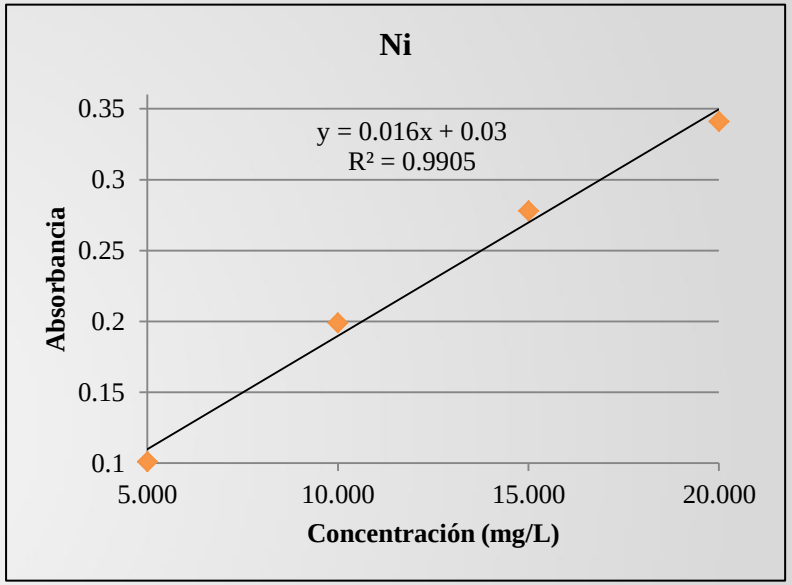
Resultados de validación de Zinc en aguas, suelos y sedimentos

ZINC			
PARAMETROS	**RESULTADO**		
	AGUAS	**SUELOS**	**SEDIMENTOS**
INTERVALO DE CONFIANZA	0,018	0,244	0,558
EXACTITUD			
RECUPERACION ESTÁNDAR	105,314	105,314	105,314
RECUPERACION MATERIAL DE REFERENCIA		109.93	109.93
PRECISION			
REPETIBILIDAD	93	99	99
COEFICIENTE DE VERACIDAD	6,728	0,916	0,976

OBJETIVOS DE VALIDACIÓN			
Zn AGUAS:		AM 097 Aguas Tabla 2	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Zn (mg/L)	0,03
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 0.15		
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 0.03		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/- 0,15		
Zn SUELOS:		AM 097 Suelos Tabla 1	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Zn (mg/kg)	60
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 10		
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 60		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/- 1		
Zn SEDIMENTOS:		Media Normativa Internacional	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Zn (mg/kg)	110.5
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 1	Desviación estándar	12.500
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 157		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/- 1		

Datos primarios para validación de Níquel en aguas, suelos y sedimentos en el intervalo de trabajo de 5 a 20 (mg/L) y 5 a 20 (mg/kg)

MUESTRA PROBLEMA			ESTANDAR (12 mg/L) - (12 mg/kg)	BLANCO
AGUA (mg/L)	SUELO (mg del metal/kg del suelo)	SEDIMENTOS (mg del metal/kg del suelo)		
0.085	11.900	22.500	12.988	0.023
0.092	11.100	22.500	12.893	0.023
0.092	11.300	22.700	12.913	0.022
0.092	11.100	21.200	12.737	0.023
0.072	11.200	21.600	12.891	0.022
0.079	11.900	22.700	12.989	0.023
0.087	11.900	21.100	12.856	0.022
0.076	11.900	23.400	12.847	0.023
0.081	11.100	22.400	12.831	0.023
0.081	11.300	22.500	12.890	0.022



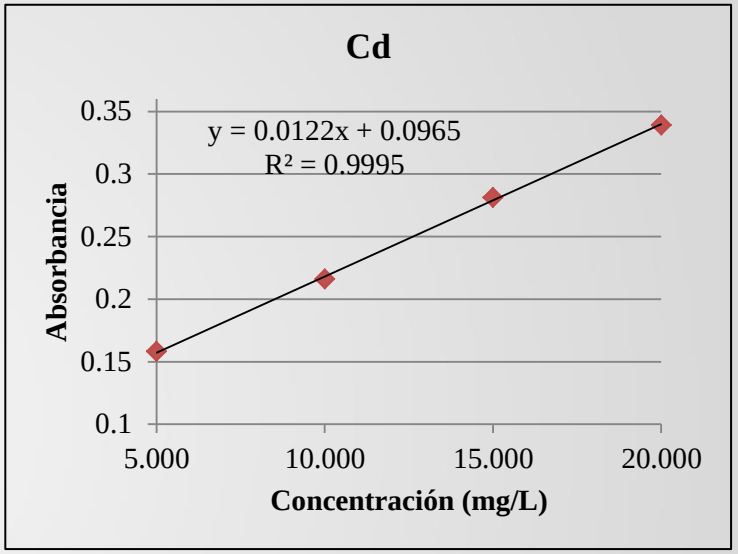
Resultados de validación de Níquel en aguas, suelos y sedimentos

NÍQUEL			
PARAMETROS	**RESULTADO**		
	AGUAS	**SUELOS**	**SEDIMENTOS**
INTERVALO DE CONFIANZA	0.010	0.219	0.423
EXACTITUD			
RECUPERACION ESTÁNDAR	92.025	92.025	92.025
RECUPERACION MATERIAL DE REFERENCIA	-	100.513	100.513
PRECISION			
REPETIBILIDAD	92	97	97
COEFICIENTE DE VERACIDAD	8.468	3.289	3.275

OBJETIVOS DE VALIDACIÓN			
Ni AGUAS:		AM 097 Aguas Tabla 2	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Ni (mg/L)	0,025
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 0.15		
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 0.025		
REPETIBILIDAD	>80 %		
|INTERVALO DE CONFIANZA	+/- 0,02		
Ni SUELOS:		AM 097 Suelos Tabla 1	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Ni (mg/kg)	19
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 1		
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 19		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/- 1		
Ni SEDIMENTOS:		Media Normativa Internacional	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Ni (mg/kg)	9.757
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 1	Desviación estándar	13.798
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 10		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/- 1		

Datos primarios para validación de Cadmio en aguas, suelos y sedimentos en el intervalo de trabajo de 5 a 20 (mg/L) y 5 a 20 (mg/kg)

MUESTRA PROBLEMA			ESTANDAR (12 mg/L) - (12 mg/kg)	BLANCO
AGUA (mg/l)	SUELO (mg del metal/kg del suelo)	SEDIMENTOS (mg del metal/kg del suelo)		
0.037	765.200	965.800	12.568	0.023
0.025	766.100	965.200	12.513	0.018
0.032	765.400	968.500	12.513	0.025
0.033	764.500	966.100	12.457	0.035
0.038	764.500	965.800	12.491	0.022
0.049	766.500	964.700	12.389	0.037
0.054	765.800	968.400	12.516	0.025
0.037	764.400	965.700	12.447	0.022
0.048	765.100	965.800	12.471	0.020
0.046	765.400	968.500	12.547	0.031

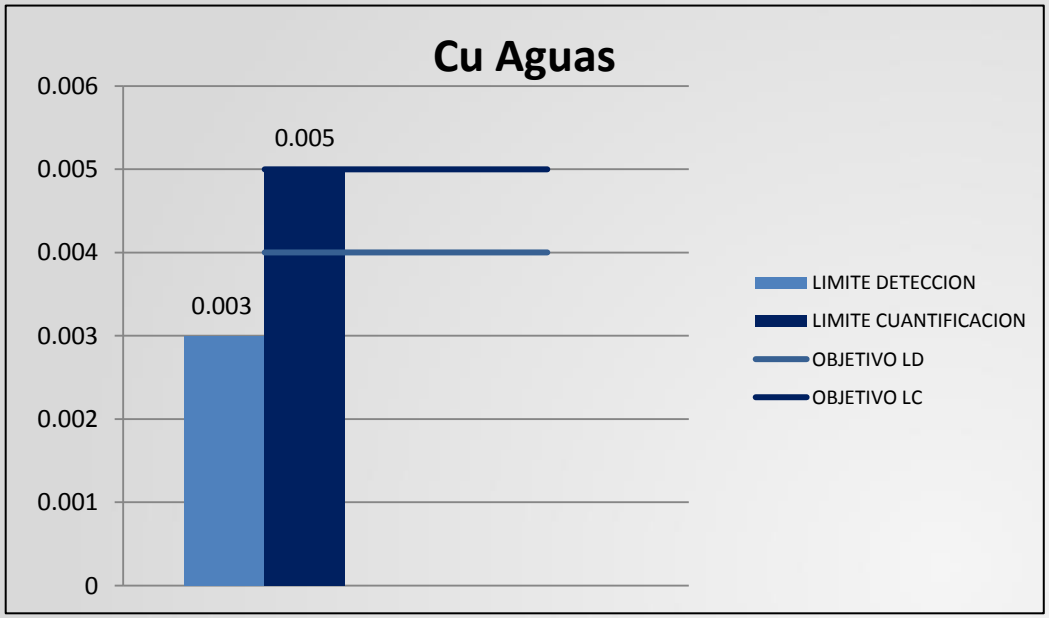


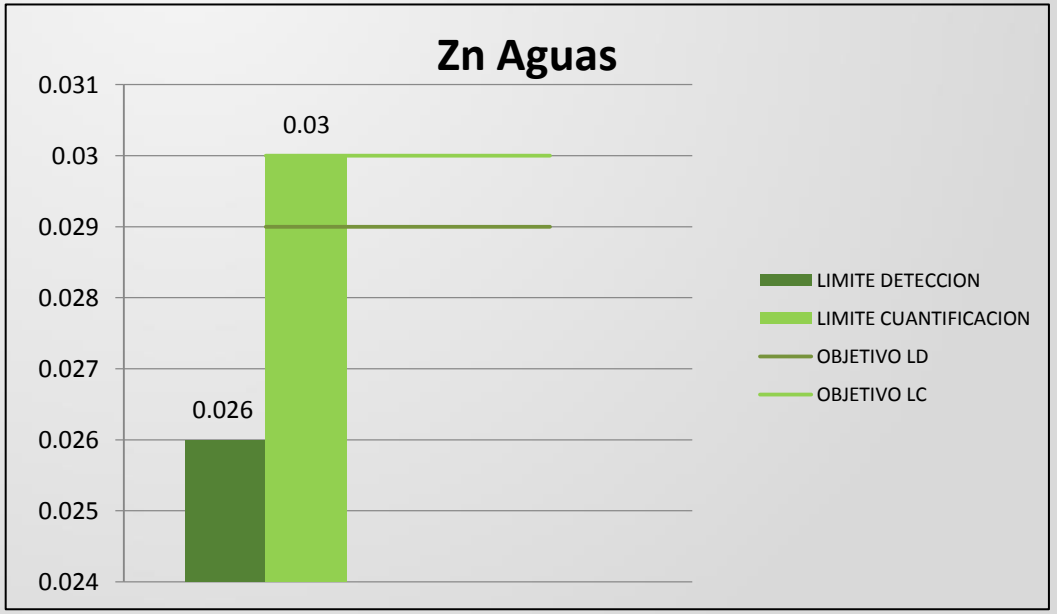
Resultados de validación de Cadmio en aguas, suelos y sedimentos

CADMIO			
PARAMETROS	**RESULTADO**		
	AGUAS	**SUELOS**	**SEDIMENTOS**
LIMITE DETECCION	0.045	0.045	0.045
LIMITE CUANTIFICACION	0.090	0.090	0.090
INTERVALO DE CONFIANZA	0.004	0.409	0.837
EXACTITUD			
RECUPERACION ESTÁNDAR	104.083	104.083	104.083
RECUPERACION MATERIAL DE REFERENCIA	-	102.381	102.381
PRECISION			
REPETIBILIDAD	84	100	100
COEFICIENTE DE VERACIDAD	16.369	0.092	0.149

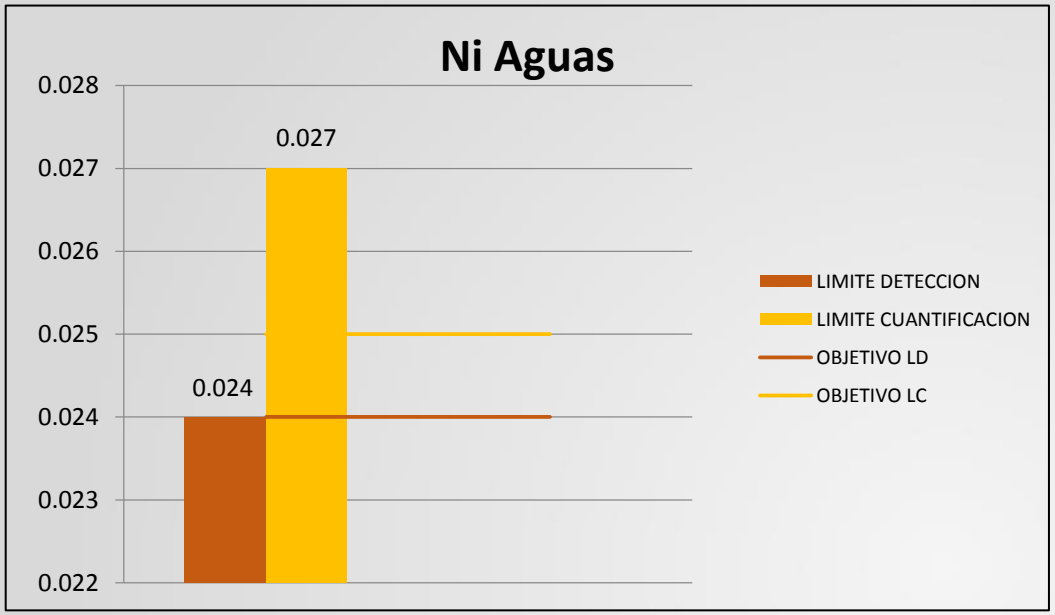
OBJETIVOS DE VALIDACIÓN			
Cd AGUAS:		AM 097 Aguas Tabla 2	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Cd (mg/L)	0.001
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 0.002		
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 0.001		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/− 0.002		
Cd SUELOS:		AM 097 Suelos Tabla 1	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Cd (mg/kg)	0.5
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 0.25		
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 0.5		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/− 0.25		
Cd SEDIMENTOS:		Media Normativa Internacional	
% RECUPERACIÓN :	90-110	Cd (mg/kg)	583
LÍMITE DE DETECCIÓN:	< 1	Desviación estándar	336.595
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN:	< 10		
REPETIBILIDAD	>80 %		
INTERVALO DE CONFIANZA	+/- 1		

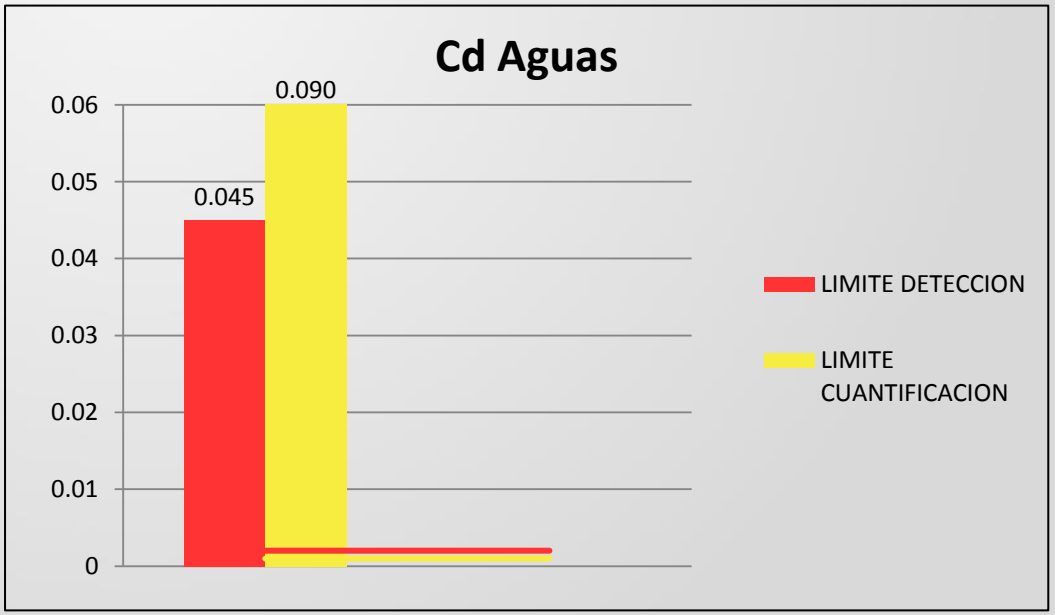
Resultados de Límite de detección y Límite Cuantificación





Resultados de Límite de detección y Límite Cuantificación





Conclusiones

Se determinó efectivamente los parámetros requeridos para una validación analítica exitosa de Cu, Cd, Zn, y Ni en aguas suelos y sedimentos.

- Cd en aguas no se cumplió, en los límite de detección y límite de cuantificación, midió valores de +/- 0.026 mg/L y la normativa establece valores inferiores a 0.001 mg/L.

Las metodologías formarán parte del manual de calidad del laboratorio de la UISEK.

- Utilizados para investigaciones , análisis confiables

Se determinó él % de recuperación del Reference Material 8704 para Cd, Zn, y Ni en suelos y sedimentos, logró una validación exitosa al obtener valores dentro del rango de los objetivos planteados.

- Cu no contó con el valor real suelos y sedimentos del Material de Referencia Certificado, no se determinó el % de recuperación.

Gracias a la validación se desarrolló una metodología más precisa para la determinación de metales pesados ya sean en aguas, suelos o sedimentos, con lo cual

- Se demostró que los métodos cumplen con los criterios de aceptación propuestos en los objetivos
- Se comprobó que los métodos emiten resultados confiables.

Bibliografía

- AECOSAN. (2009). Metales pesados. *Inno-Vita*, *1*(1). Pp. 1–4.
- Agurto D. (2016). *Evaluación de la concentración de mercurio, aluminio y cobre en aguas, suelos y sedimentos de la reserva biológica de limoncocha para establecer la línea base 2015-2016*. Universidad Internacional SEK.
- Armas M & Lasso S. (2011). *Plan de manejo de la reserva biológica de limoncocha*. Quito - Ecuador.
- Briones, M. (2005). Validación de métodos analíticos para la determinación De Alcalinidad , Dureza , Fósforo , En Aguas Residuales , En El laboratorios de EISMASTER CIA LTDA. *Ecosistemas*. Pp. 1–11.
- Cáñez M & García A (2015). Validación De Un Método Analítico Para La Determinación De Fósforo Por Espectrofotometría Ultravioleta-Visible. *BIOtecnia*, *17*(1). Pp. 1–32. Recuperado de: https://doi.org/10.18633/bt.v17i1.15
- Cerón M. (2016). *Evaluación de la concentración de Cadmio y Níquel en agua, suelos y sedimentos de la Reserva Biológica de Limoncocha para establecer la línea base, 2015-2016*. Universidad Internacional SEK.
- Ecolap & Mae. (2007). Guía del Patrimonio de áreas Naturales Protegidas del Ecuador. *Eco fund*, *FAN*, *DarwinNet*, *IGM*, *Quito*. Pp. 305–330. Recuperado de: http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Gu?a+del+patrimonio+de+?reas+naturales+protegidas+del+Ecuador#0
- Eurachem (2005). Métodos analíticos adecuados a su propósito. *Guía de Laboratorio*, *1*(1), 1–67.
- Londoño, A, Giraldo, G, & Gutiérrez , Á. (2010). Métodos analíticos para la evaluación de la calidad fisicoquímica del agua. *Environment International*, *1*(1), 1–149.
- NTE INEN ISO. (2006). Validación de métodos analíticos y estimación de incertidumbre.
- OIE. (2009). Principios y Métodos de Validación de las pruebas de diagnóstico de las enfermedades infecciosas. *Manual Acuático de La OIE*, 1–20.
- Ramírez M, Castineira M & Nieto O. (2009). Desarrollo de un método y su validación para la determinación de melatonina en tabletas. *Superficies Y Vacío*, *22*(3), 29–32.
- UNODC. (2010). Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos. *Unid*. https://doi.org/ST/NAR/41

Gracias