



Determinación espectrofotométrica de metamitrona en lixiviados de suelo mediante regresión por mínimos cuadrados parciales

Spectrophotometric determination of metamitron in soil leachate using partial least squares regression

Judith Amador Hernández¹, Miguel Velázquez Manzanares¹, Eustacio Ramírez Fuentes¹, Ma. Nieves Trujillo Tapia¹, Manuel Valdez Juárez²

¹Ingeniería Ambiental, Universidad del Mar, Ciudad Universitaria S/N, 70902 Puerto Ángel, Oaxaca, México.

²Instituto Tecnológico del Valle de Oaxaca, Oaxaca, México

RESUMEN

Se desarrolló un método sencillo y selectivo para la determinación espectrofotométrica del herbicida metamitrona en presencia de materia orgánica e hierro, cuyas interferencias fueron eliminadas mediante la Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales Tipo I. El modelo de calibración se construyó a partir de una serie de 21 muestras, con concentraciones que oscilaron en el intervalo de 0 a 15 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de metamitrona, de 0 a 400 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de la sal sódica de ácidos húmicos y de 0 a 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de sulfato férrico. Para una serie de 15 muestras de validación se estimó un porcentaje de recuperación de $95 \pm 6\%$, con un error estándar de predicción de 0.6, utilizando un intervalo espectral de 251 a 350 nm, datos centrados sobre la media y dos factores, para la construcción del modelo de calibración. Finalmente, se obtuvo un porcentaje de recuperación de $90 \pm 11\%$ en el análisis de lixiviados acuosos fortificados con metamitrona, provenientes de un suelo franco arcilloso, con un contenido de carbono orgánico del 17 %.

Palabras clave: metamitrona, espectrofotometría UV-Visible, lixiviados, PLS-1

ABSTRACT

An easy and selective spectrophotometric method was developed for the determination of metamitron in presence of organic matter and iron, which interferences were eliminated by Partial Least Squares Regression Type I. The calibration model was constructed from a series of 21 samples, which concentrations varied in the range from 0 to 15 $\mu\text{g mL}^{-1}$ of metamitron, from 0 to 400 $\mu\text{g mL}^{-1}$ of humic acid sodium salts and from 0 to 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ of ferric sulfate. For a series of 15 validation samples, a $95 \pm 6\%$ of mean percentage recovery and a standard error of prediction of 0.55 were obtained, through a calibration model constructed with two factors from 251 to 350 nm as wavelength interval, mean centering data. Finally, a mean recovery percentage of $90 \pm 11\%$ was obtained in the analysis of aqueous leachates fortified with metamitron, obtained from a sandy loam soil with an organic content of 2.5 %.

Keywords: metamitron, UV-visible spectrophotometry, leachates, PLS-1

Para citar este artículo: Amador Hernández J, Velázquez Manzanares M, Ramírez Fuentes E, Trujillo Tapia MN, Valdez Juárez M. Determinación espectrofotométrica de metamitrona en lixiviados de suelo mediante regresión por mínimos cuadrados parciales. Bistua. 2011;9(2):31-38

+Autor para el envío de correspondencia y la solicitud de separatas: Judith Amador Hernández. Instituto de Biotecnología, Universidad del Papaloapan, Circuito Central 200, Col. Parque Industrial, 68301 Tuxtpec, Oaxaca, México. jamador@unpa.edu.mx

Recibido: Septiembre 02 de 2009

Aceptado: Abril 30 de 2011

32

INTRODUCCION

La metamitrona (MET), cuyo nombre según la IUPAC es 4-amino-4,5-dihidro-3-metil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona, fue registrada por Bayer en la década de los 70's, bajo el nombre comercial de Goltix®. Utilizada fundamentalmente en el cultivo de caña de azúcar como herbicida de uso pre- y post-emergente, se comercializa actualmente en más de 25 países, entre ellos Alemania, Francia, Holanda, Reino Unido y Bélgica (Heri et al, 2008). La MET es absorbida por las plantas a través del follaje y las raíces. Una vez incorporada, es translocada rápidamente a cloroplastos, inhibiendo el fotosistema II de la fotosíntesis. Puede usarse de manera segura a una dosis de 2.8 a 7.0 Kg de ingrediente activo por hectárea, en todos los estados de desarrollo de los cultivos. Igualmente puede aplicarse sola o en combinación con profam, cloroprofam, fenuron y fenmedifam. La toxicidad de MET en humanos, mamíferos y peces es baja. Su LD₅₀ oral aguda para ratas macho es 3 343 mg kg⁻¹, para ratas hembra de 1 832 mg kg⁻¹ y para ratones de 1 450 a 1 463 mg kg⁻¹. La LC₅₀ a las 96 horas en peces dorados es mayor a 100 mg L⁻¹, para canarios es mayor a 1 000 mg kg⁻¹ diariamente. MET no es tóxica para las abejas (Matolcsy et al, 1988). Debido a que la metribuzina es el compuesto más representativo de las triazinonas, MET ha sido menos estudiada hasta ahora. Entre los métodos analíticos propuestos para su cuantificación, destacan principalmente los métodos por cromatografía de líquidos-espectrometría de masas orientados a la determinación de grandes grupos de compuestos, como es el caso del método propuesto para la cuantificación de 320 plaguicidas y metabolitos en sangre (Dulaurent et al, 2010), o el método descrito para determinar un centenar de plaguicidas en aceite de oliva (Hernando et al, 2007). Sin embargo, son relativamente pocos los métodos propuestos para su cuantificación individual, como es el caso del trabajo reportado por Geerdink (1991) mediante cromatografía de líquidos, métodos electroquímicos (Arranz et al, 1989; Arranz et al, 1997) o espectroscópicos (Moros et al, 2006a; Moros et al, 2006b). También son pocos los estudios publicados sobre este compuesto químico y su interacción con el medio ambiente. Por ejemplo, se ha abordado la adsorción y persistencia de este herbicida en suelos (Autio et al, 2004; Coquet, 2003; Coquet et al, 2004; Cox et al, 1996a; Cox et al, 1997), su degradación en agua o suelo por reacciones fotoquímicas (Albrechtsen, 2001; Cox et al, 1996b; Palm et al, 1997; Mansour et al, 1997), o su efecto

sobre diversos organismos (Jensen et al, 1999; Volkmar, 2003; Willoughby, 2003).

En nuestro grupo de Ingeniería Ambiental existe el interés de estudiar los procesos de adsorción o lixiviación en suelos de la región, para lo cual resulta necesario desarrollar nuevos métodos para la cuantificación de MET, rápidos, robustos y de bajo costo, sin detrimento de la exactitud y selectividad en los resultados. Por ello, en este trabajo se propone un método espectrofotométrico para determinar MET en lixiviados. Ante la presencia de graves interferencias en la señal por la presencia de hierro y materia orgánica, se aplica la Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales Tipo I (PLS-1) en lugar de estrategias de separación, para simplificar el proceso analítico.

METODOLOGÍA

Equipo

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca Beckman, modelo DU530, acoplado a una PC para la adquisición y almacenamiento de datos mediante una interface RS232. Para la representación y tratamiento de datos se utilizaron los paquetes Microcal Origin v. 5.0 de Microcal Software Inc., STATISTICA '99 Edition de StatSoft Inc. y Pirouette v. 3.11 de Infometrix Inc.

Para la obtención de los lixiviados acuosos se utilizó un sonicador marca Branson, modelo 550R-DTH, con controladores de tiempo de exposición y temperatura. La separación preliminar del suelo se llevó a cabo a través de una centrifuga marca Hettich, modelo EB21. Igualmente, se utilizó un pHmetro marca ThermoOrion, modelo 920, provisto de un electrodo de pH tipo Ross, marca ThermoOrion.

Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico. MET fue calidad de plaguicida para análisis, de Riedel de Häen, mientras que la sal sódica de ácidos húmicos (NaHu) fue de Aldrich y el sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃) de Sigma. El agua fue grado ultrapura, la cual se obtuvo mediante un purificador modelo EASYPureUV, de Barnstead.

Se preparó una disolución patrón de MET de 250 mL a una concentración de 50 µg mL⁻¹ en agua. La disolución se almacenó a 4°C aproximadamente y fue estable durante al menos un mes. A partir de ella, se prepararon las disoluciones de trabajo diariamente por dilución adecuada.

Para el análisis cualitativo de hierro en los lixiviados, se preparó una disolución de ferrocianuro potásico (K₄[Fe(CN)₆]•3H₂O) al 10% p/V y una disolución saturada de tiocianato potásico (KSCN), ambas en agua.

33

La filtración de las muestras se realizó a través de membranas de nylon de 0.2 μm de tamaño de poro, marca Whatman. Para amortiguar el pH de las disoluciones, se preparó una disolución tampón de fosfatos ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$) 2 mol L^{-1} pH 2.0. También se preparó una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 1 mol L^{-1} para acidificar las muestras a pH 2 y precipitar los ácidos húmicos.

Procedimiento

Para la serie de muestras de calibración, se prepararon disoluciones con tres componentes, cuyas concentraciones variaron en el intervalo de 0 a 15 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para MET, de 0 a 400 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para NaHu y de 0 a 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (véase cuadro 1), siguiendo un diagrama ternario para mezclas. También se preparó una serie de muestras de validación, cuya composición se describe en el cuadro 2.

Para la preparación de estas muestras, en vasos de precipitados de 25 mL se mezclaron volúmenes adecuados de las disoluciones patrón de MET, NaHu y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, así como HCl 1 mol L^{-1} hasta alcanzar un pH 2. Cada una de las muestras se filtró a través de una membrana de nylon, y los filtrados se transfirieron a matraces volumétricos de 25 mL, donde se mezclaron con 2.5 mL de la disolución tampón de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ y agua ultrapura hasta completar el volumen. Los espectros de absorción se registraron frente a un blanco reactivo, en el intervalo de 200 a 400 nm, con una resolución de 1 nm. Para la preparación de lixiviados, se tomaron muestras de 5 g de suelo previamente tamizado a través de una malla de 2 mm de diámetro, triturado y homogenizado en un mortero. Las muestras se colocaron en vasos de precipitados, se añadieron 30 mL de agua a cada una y se sonicaron por 90 minutos a 25°C. Después de la extracción, se centrifugaron por 15 min a 5 000 rpm y se acidificaron con HCl 1 mol L^{-1} hasta alcanzar un pH de 2; se filtraron a través de las membranas de nylon y se trasvasaron cuantitativamente a matraces aforados de 50 mL. Se fortificaron con distintas cantidades de MET para alcanzar concentraciones en el intervalo de 1 a 7 $\mu\text{g mL}^{-1}$, se mezclaron con 5 mL de la disolución tampón y se completaron con agua ultrapura hasta el aforo. Se registraron los espectros de absorción igual que en los casos anteriores.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presenta la estructura química del MET, que en disolución acuosa presenta un espectro de absorción con una banda cuyo máximo se ubica a 306 nm. Con el fin de desarrollar un método espectrofotométrico para su determinación,

se estudió inicialmente el efecto del pH en sus características espectrales. Para ello, se prepararon 250 mL de MET a 12 $\mu\text{g mL}^{-1}$ en KCl 0.1 mol L^{-1} , cuyo pH se varió de 1 a 12 mediante HCl o KOH en distintas concentraciones. De acuerdo con los resultados obtenidos, el máximo de absorción a 306 nm no presentó desplazamiento batocrómico o hipsocrómico con respecto al cambio de pH, ni efectos hiper o hipocrómicos significativos. Sin embargo, en condiciones altamente alcalinas el MET resultó inestable. Por lo tanto, se consideró apropiada su cuantificación espectrofotométrica en medio ácido o neutro.

Principales interferencias en los lixiviados

En estudios preliminares sobre las condiciones de extracción por sonicación de MET en suelos, se encontraron serias interferencias en lixiviados acuosos sin fortificar con el herbicida, que presentaban una banda de absorción en la región espectral de interés. Se comparó el espectro de absorción de un blanco de lixiviados con el espectro de absorción reportado para una muestra acuosa rica en ácidos húmicos (Gaffney, 1996), encontrándose gran similitud entre ambos.

Para eliminar parte de estas interferencias, se acidificaron las muestras de lixiviados a pH 2 para precipitar la fracción de ácidos húmicos, quedando sólo en disolución la fracción de ácidos fúlvicos (Gaffney, 1996). La fracción precipitada se eliminó mediante filtración a través de una membrana con tamaño de poro de 0.2 μm . Sin embargo, la eliminación de ácidos fúlvicos hubiese requerido la utilización de una resina para la limpieza de los lixiviados, alargándose y encareciéndose el método, por lo que se descartó en este trabajo.

Por otro lado, se observó que los blancos de lixiviados conservaban aún una coloración amarillo parduzco importante después de la eliminación de ácidos húmicos, la cual desaparecía tras la adición de NaOH, con la consecuente aparición de un precipitado rojizo. Debido a que la fracción de ácidos fúlvicos no precipita en estas condiciones, se sospechó de la presencia de hierro (Fe). Si bien el ion Fe^{3+} es incoloro, ante la presencia de cloruros se observa un color amarillo por la formación de complejos con este metal. Por otro lado, los hidróxidos alcalinos fuertes originan un precipitado pardo rojizo, gelatinoso, de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Cotton y Wilkinson, 1984). Estas dos últimas observaciones coincidieron con las características de las muestras blanco, acidificadas con HCl; sin embargo, no se optó por el HNO_3 debido a su carácter oxidante, incompatible con las características redox de MET. Para corroborar la presencia de Fe, se realizaron dos pruebas cualitativas. En el primer ensayo con

34

ferrocianuro potásico ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) se observó la aparición de un precipitado azul conocido como azul de Prusia. En el segundo ensayo con tiocianato potásico (KSCN) se observó un color rosa débil, producto de la presencia de varios complejos que van desde $Fe(SCN)^{2+}$ hasta $Fe(SCN)_6^{3-}$ (Burriel et al, 2004). La eliminación del Fe de los lixiviados hubiese requerido la alcalinización de la muestra para la precipitación del $Fe(OH)_3$ y separación por filtración. Sin embargo, tales condiciones no eran compatibles con MET. En la Figura 2 se aprecia el espectro de absorción del MET en agua y en una muestra de lixiviados acuosos de suelo, ambas a pH 2. Como puede verse, los ácidos fúlvicos y el hierro producen interferencias espectrales en la determinación directa de MET.

Calibración multivariante mediante PLS-1

Con el fin de evitar la separación de ácidos fúlvicos e hierro de las muestras de lixiviados, sin detrimento de la exactitud y precisión del método propuesto, se decidió incluir ambos en la calibración a través de la técnica PLS-1. Para ello, se diseñó una matriz de calibración con tres componentes (un analito y dos interferentes) siguiendo un diagrama ternario, incorporándolos en distintas proporciones para simular algunas de las múltiples relaciones en las que podrían encontrarse en las muestras problema (véase cuadro 1).

Tras obtener los espectros de absorción de las 21 muestras, se integró un arreglo matricial, donde las señales de absorbancia fueron las variables independientes, mientras que la concentración de MET fue la variable dependiente. Las condiciones de trabajo para PLS-1 fueron: (a) centrado sobre la media como pre-procesamiento de datos, (b) validación interna cruzada, dejando fuera una muestra por ciclo, (c) seis factores como máximo para la modelación (Næs et al, 2002).

Uno de los aspectos más importantes al proponer un modelo de calibración, es definir el intervalo espectral de trabajo, por lo que se evaluaron: a) el modelo I, con todo el intervalo espectral de trabajo (200 a 400 nm); b) el modelo II, donde se eliminaron las variables a partir de 351 nm ya que no hay absorción significativa de ninguna de las especies químicas en cuestión; y c) el modelo III, en que se eliminaron las variables de 200 a 250 nm, donde absorben significativamente los interferentes. Los tres modelos fueron evaluados en cuanto a su capacidad de predicción, considerando tanto las muestras de calibración como de validación.

Para definir el número óptimo de factores necesarios para construir los modelos de calibración, se graficó el PRESS (*Prediction Sum of*

Squares o Sumatoria de los Errores Cuadráticos de Predicción) en función de los seis factores evaluados. La elección del número óptimo se hizo aplicando el criterio del mínimo local del PRESS y el porcentaje de varianza acumulada (Infometrix, 2002; López de Alba et al, 1997), eligiéndose dos factores como óptimos (Figura 3). El PRESS se calculó de la siguiente manera:

$$PRESS = \sum_{i=1}^I (c_i - \hat{c}_i)^2$$

(1)

donde c_i es la concentración esperada de MET en la muestra i , \hat{c}_i es la concentración estimada de MET en la muestra i e I es el número total de muestras de la serie de calibración.

Para comparar la capacidad de predicción de los modelos de calibración, se utilizaron como parámetros estadísticos PRESS, RMSD, SEC (o SEP), REP (%) y R^2 . El RMSD se considera el índice del error promedio, calculado de acuerdo a:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (c_i - \hat{c}_i)^2}{I}}$$

(2)

El SEC se interpreta como el error estándar de calibración, ó error estándar de predicción si se parte de la serie de validación (SEP), el cual se estima como:

$$SEC(P) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (c_i - \hat{c}_i)^2}{I - 1}}$$

(3)

El REP (%) o error promedio en porcentaje, se calcula de acuerdo a:

$$REP(\%) = \frac{100}{\bar{c}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (c_i - \hat{c}_i)^2}{I}}$$

(4)

donde \bar{c} es el promedio de la concentración de MET en las muestras de calibración. R^2 representa la correspondencia entre la concentración estimada y esperada de MET en cada una de las muestras, el cual se calcula de acuerdo a:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^I (\bar{c}_i - c_i)^2}{\sum_{i=1}^I (c_i - \bar{c}_i)^2} \quad (5)$$

De acuerdo a los resultados mostrados en el cuadro 3, el modelo con mejor capacidad de predicción fue el III. Es decir, resultó de gran utilidad eliminar la zona espectral donde absorbían predominantemente los interferentes (200 a 250 nm) o sólo se incluía ruido espectral (351-400 nm).

Posteriormente, se aplicaron los tres modelos de calibración para la estimación de la concentración de MET en las muestras de validación. Los promedios de los porcentajes de recuperación con sus límites de confianza, así como el RMSD, SEP (Error estándar de predicción), el REP (%) y R^2 fueron calculados para estas muestras, cuyos resultados se indican en la Cuadro 4. Cabe destacar que sólo para el cálculo de los porcentajes de recuperación se consideraron las primeras 10 muestras en lugar de las 15 de la serie, debido a que la concentración de estas es diferente de cero.

Como puede observarse en el cuadro 4, los resultados son satisfactorios sólo para el modelo III. Los altos porcentajes de recuperación para los modelos I y II de ambas series ponen de manifiesto una capacidad de predicción sumamente deficiente. Si bien los parámetros que definen los errores de la estimación de concentraciones son aceptables en las series de calibración, dejan de serlo en esta serie de validación. Esto puede ocurrir en sistemas con grandes interferencias, donde la optimización del modelo de calibración tiende a minimizar los errores de concentración para la serie que le ocupa, pero que no representan la complejidad del sistema multicomponente en sí. De ahí la importancia de evaluar tal serie de validación.

Cabe destacar que el valor relativamente alto de REP (10.7%), se debe a que la tercera parte de las muestras tienen una concentración cero, lo que hace que los errores de la estimación se acrecenten al ser divididos por un valor relativamente pequeño, como es el promedio general de la concentración esperada. Aún así, se considera aceptable. Finalmente, al compararse el SEC y el SEP se establece que están en el mismo orden de magnitud, por lo que se presume que no existe sub- o sobreajuste del modelo de calibración.

Determinación de MET en lixiviados

En esta etapa se tomó como matriz una muestra de suelo del Distrito de San Pedro Pochutla, previamente caracterizada (véase cuadro 5). Tras la

preparación de 18 muestras de lixiviados acuosos provenientes de este suelo, fortificadas con MET en el intervalo de 1 a 7 $\mu\text{g mL}^{-1}$, se estimó la capacidad de predicción del modelo de calibración III. Como resultado, se obtuvo un porcentaje de recuperación \pm límites de confianza de 90 ± 11 , con un REP de 6.2 %, un SEP de 0.3 y un R^2 de 0.998.

En la Figura 4 se observa la correlación entre las concentraciones estimadas y esperadas de MET en las muestras de lixiviados. Como puede apreciarse, hay una gran correspondencia entre las concentraciones estimadas y esperadas. Como es de esperarse, los mayores errores se dan a la menor concentración de MET, pero aún en estas condiciones, las estimaciones son aceptables. Dadas las tendencias a concentraciones cercanas a 7 $\mu\text{g mL}^{-1}$ y los resultados en la validación del método, a concentraciones más altas de MET en muestras de lixiviados, la exactitud y precisión del método no se verá afectada.

CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología sencilla y económica para la determinación espectrofotométrica de MET en lixiviados acuosos de suelo, en presencia de interferentes como materia orgánica y hierro. La inclusión de interferentes en las muestras de calibración y la posterior aplicación de una técnica de calibración multivariante como PLS-1, permitió la cuantificación del herbicida, con una precisión y exactitud aceptable. De esta manera, se dispone de una metodología de bajo costo para estudiar procesos de extracción de MET en suelo, estudiar los fenómenos de adsorción en éste, o simplemente cuantificar MET en muestras acuosas con altas concentraciones de material inorgánico particulado o materia orgánica.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología en México (Proyecto J37143-E) el apoyo otorgado para el financiamiento del presente proyecto.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Albrechtsen HJ, Mills MS, Aamand J, Bjerg PL (2001) Degradation of herbicides in shallow Danish aquifers: an integrated laboratory and field study. *Pest Manag Sci* 57: 341-350.
- Arranz JF, Goicolea A, Barrio RJ, Arranz A (1989). Study of the conditions for the determination of metatriton by differential pulse polarography. *Fresenius' J Anal Chem* 333: 218-220.
- Arranz A, Fernández S, Moreda JM, Cid A, Arranz JF (1997). Preconcentration and voltammetric determination of the herbicide metatriton with a silica-modified carbon paste electrode. *Microchim Acta*, 127: 273-279.
- Autio S, Siimes K, Laitinen P, Ramo S, Oinonen S, Eronen L (2004). Adsorption of sugar beet herbicides to Finnish soils. *Chemosphere* 55: 215-226.
- Burriel F, Lucena F, Arribas S, Hernández J (1994). *Química Analítica Cualitativa*. Decimoquinta edición, Paraninfo.
- Coquet Y, Ribière C, Vachier P (2004). Pesticide adsorption in the vadose zone: a case study on Eocene and Quaternary materials in northern France. *Pest Manag Sci* 60: 992-1000.
- Coquet Y (2003). Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest Manag Sci* 59: 69-78.
- Cox L, Hermosin MC, Cornejo J (1996a). Sorption of metatriton on soils with low organic matter content. *Chemosphere* 32: 1391-1400.
- Cox L, Hermosin MC, Cornejo J, Mansour M (1996b) Photolysis of metatriton in water in the presence of soils and soil components. *Chemosphere* 33: 2057-2064.
- Cox L, Hermosin MC, Celis R, Cornejo J (1997) Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Res* 31: 1309-1316.
- Dulaurent S, Moesch C, Marquet P, Gaulier JM, Lachâtre G (2010). Screening of pesticides in blood with liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry. *Anal Bionanal Chem* 396: 2235-2249.
- Gaffney JS, Marley NA, Clark SB eds (1996). *Humic and Fulvic acids, Isolation, Structure and Environmental Role*. American Chemical Society.
- Cotton FA, Wilkinson G (1984). *Química Inorgánica Básica*. Limusa.
- Geerdink RB (1991). Direct determination of metatriton in surface water by large sample volume injection. *J Chromatogr* 543: 244-249.
- Heri W, Pfister F, Carroll B, Parshley T, Nabors JB (2008). Production, Development, and Registration of Triazine Herbicides, in: *The Triazine Herbicides*, LeBaron HM, McFarland JE, Burnside OC (eds.), Elsevier.
- Hernando MD, Ferrer C, Ulaszewska M, García-Reyes JF, Molina-Díaz A, Fernández-Alba AR (2007). Application of high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with a quadrupole/linear ion trap instrument for the analysis of pesticide residues in olive oil. *Anal Bionanal Chem* 389: 1815:1831.
- Info metrix Inc (2002). *Multivariate Data Analysis for Windows 95/98 and NT User's Manual*. Version. 3.10.
- Jensen M, Linke K, Dickhauser A, Feige DB (1999). The effect of agronomic photosystem II herbicides on lichens. *Lichenologist* 31: 95-103.
- López-de-Alba PL, López-Martínez L, Wrobel-Kaczmarczyk K, Wrobel-Zasada K, Amdor-Hernández J (1997). Simultaneous determination of uranium (VI) and thorium (IV) ions with arsenazo III by partial least squares method. *J Radioanal Nucl Chem Letters*, 220: 167-171.
- Mansour M, Feicht EA, Behechti A, Scheunert I (1997) Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil. *Chemosphere* 35: 39-50.
- Matolcsy C, Nadasy M, Andriska V (1988). *Pesticide Chemistry*, Elsevier.
- Moros J, Armenta S, Garrigues S, De la Guardia M (2006a). Quality control of metatriton in agrochemicals using fourier transform infrared spectroscopy in the middle and near range. *Anal Chim Acta* 565: 255-260.
- Moros J, Armenta S, Garrigues S, De la Guardia M (2006b). Univariate near infrared methods for

37

determination of pesticides in agrochemicals. Anal. Chim. Acta 579: 17-24.

Næs T, Isaksson T, Fearn T, Davies T (2002). A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. NIR Publications.

Palm WU, Millet M, Zetzsch C (1997) Photochemical reactions of metamitron. Chemosphere 35: 1117-1130.

SEMARNAT (2000). NOM-021-RECNAT-2000, Especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos; estudios, muestreos y análisis.
<http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/normas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM-021-RECNAT-2000.pdf>, acceso octubre 2010.

Volkmar C, Lubke-Al M, Jany D, Hunold I, Richter L, Kreuter T, Wetzel T (2003). Ecological studies on epigeous arthropod populations of transgenic sugar beet at Friemar. Agr Ecosyst Environ 95: 37-47.

Willoughby I, Clay D, Dixon F (2003) The effect of pre-emergent herbicides on germination and early growth of broadleaved species used for direct seeding. Forestry 76: 83-94.

Cuadro 1. Serie de muestras de calibración, cuyas concentraciones están en $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Muestra	MET	NaHu	Fe ₂ (SO ₄) ₃
1	15	0	0
2	12	0	10
3	12	80	0
4	9	0	20
5	9	80	10
6	9	160	0
7	6	0	30
8	6	80	20
9	6	160	10
10	6	240	0
11	3	0	40
12	3	80	30
13	3	160	20
14	3	240	10
15	3	320	0
16	0	0	50
17	0	80	40
18	0	160	30
19	0	240	20
20	0	320	10
21	0	400	0

Cuadro 2. Serie de muestras de validación, cuyas concentraciones están en $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Muestra	MET	NaHu	Fe ₂ (SO ₄) ₃
1	1	0	25
2	2	120	35
3	4	40	5
4	5	0	45
5	7	400	15
6	8	280	25
7	10	240	5
8	11	280	0
9	13	200	15
10	14	120	5
11	0	200	30
12	0	400	0
13	0	0	35
14	0	240	15
15	0	0	45

Cuadro 3. Parámetros estimados en la validación interna de los modelos de calibración para determinar MET por PLS-1. Dos factores fueron considerados como óptimos en cada caso.

Parametro	Modelo I	Modelo I	Modelo I
Intervalo espectral	200-400	200-350	251-350
Varianza acumulada (%)	99.2	99.3	99.9
Press	4.1	3.6	2.2
RMSD	0.4	0.4	0.3
SEC	0.4	0.4	0.3
REP (%)	8.8	8.3	6.5
R ²	0.988	0.989	0.993

38

Cuadro 4. Parámetros estimados en la validación externa de los modelos de calibración para determinar MET por PLS-1. Dos factores fueron considerados como óptimos en cada caso.

Parámetro	Modelo I	Modelo I	Modelo I
R ± LC*	150± 111	145± 106	95± 6
PRESS	34.2	32.2	4.3
RMSD	1.5	1.5	0.5
SEP	1.6	1.5	0.6
REP(%)	30.2	29.3	10.7
R ²	0.961	0.961	0.997

* Promedio ± límites de confianza (P=0.05, dos sesgos).



