

# Implementación de la metodología para la determinación de isótopos estables $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ mediante espectroscopia Off Axis ICOS

## ***Implementation of the methodology for stable isotope $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ by Off Axis ICOS spectroscopy***

Andrés Felipe Porras<sup>1</sup>, Guillermo Abel Parrado<sup>1</sup>, Mary Luz Peña<sup>1</sup>

**Recibido:** 5 de julio de 2018

**Aceptado:** 26 de noviembre de 2018

**Publicado en línea:** 17 de diciembre de 2018

**Doi:** 10.32685/2590-7468/invapnu-clear.2.2018.50

**Citación:** A. F. Porras, G. A. Parrado y M. L. Peña, “Implementación de la metodología para la determinación de isótopos estables  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  mediante espectroscopia Off Axis ICOS”, *Revista de Investigaciones y Aplicaciones Nucleares* n.º 2, pp. 75-81, 2018.

### **RESUMEN**

En este trabajo se presentan los parámetros que deben evaluarse durante las actividades de validación en el Laboratorio de Análisis de Isótopos Estables en Agua para la determinación de las relaciones isotópicas  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ . Asimismo, se incluyen todas las actividades rutinarias, cálculo y análisis estadístico obtenido para relaciones isotópicas de  $\delta^2\text{H}$  entre 25,44 y  $-189,48$  mUr y para  $\delta^{18}\text{O}$  entre 2,63 y  $-24,78$  mUr, los cuales son estándares de agua internos de laboratorio.

### **ABSTRACT**

In this paper we present the parameters to assess during the validation activities in the Laboratory of Stable Isotope Analysis in Water, for the determination of the  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotope ratios. In the same way it includes all routine activities, calculation and statistical analysis obtained for isotopic ratios of  $\delta^2\text{H}$  between 25.44 and  $-189.48$  mUr and between 2.63 and  $-24.78$  mUr for  $\delta^{18}\text{O}$ , which are water internal standards from the laboratory.

---

**Palabras clave:** Agua, deuterio, oxígeno-18, isótopos estables.

---

**Keywords:** Water, deuterium, oxygen-18, stable isotopes.

---

<sup>1</sup>Servicio Geológico Colombiano, Dirección de Asuntos Nucleares  
Email de correspondencia: aporras@sgc.gov.co

## 1. INTRODUCCIÓN

Los átomos del mismo elemento con diferente número másico, debido a variaciones del número de neutrones en su núcleo, se denominan *isótopos*. En la naturaleza, cada elemento está compuesto por una mezcla de isótopos, que pueden ser estables o inestables (radiactivos). Cada vez son más las disciplinas científicas que se apoyan en las determinaciones de isótopos estables para caracterizar rutas físico-químicas o biológicas, reconocer orígenes y trazar flujos de materiales de origen natural o artificial, lo cual crea la necesidad de implementar técnicas y establecer laboratorios que permitan realizar dichas determinaciones.

El Laboratorio de Análisis de Isótopos Estables en Agua (LAIE), adscrito al Grupo de Investigaciones y Aplicaciones Nucleares y Geocronológicas (GIANG) del Servicio Geológico Colombiano (SGC) se estableció en la época del Intitutto de Asuntos Nucleares y se reabrió en 2010 con el objetivo de apoyar las determinaciones analíticas de los isótopos estables  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en muestras de aguas provenientes de los proyectos institucionales de investigación y exploración de recursos geotérmicos, investigación y zonificación de movimientos en masa, investigación y monitoreo de amenazas volcánicas, e investigación en aguas subterráneas, entre otros.

El propósito de este artículo es presentar la metodología de validación de algunos de los parámetros analíticos para la determinación de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en muestras de aguas, en las que los isótopos estables son útiles para establecer líneas meteorológicas, el estudio del ciclo hidrológico asociado a los fenómenos naturales y sus dinámicas conexas.

La determinación de relaciones isotópicas se realiza mediante la técnica de espectroscopia Off Axis ICOS (*integrated cavity output spectroscopy*) de alta resolución de absorción con láser, que utiliza una cavidad óptica de alta finura como una celda de absorción. A diferencia de los arreglos convencionales (*multi-pass*), que normalmente se limitan a longitudes de trayectoria de menos de doscientos metros, la celda Off Axis ICOS actúa como una trampa de absorción efectiva de los fotones del láser, de modo que hace miles de pasos antes de salir de la celda. Como resultado, la longitud efectiva del camino óptico puede ser de varios miles de metros en los espejos de alta reflectividad, y por lo tanto la absorción de la luz medida después de que pasa a través de la cavidad óptica es significativamente mayor [1].

El equipo se compone de tres partes: el analizador de isótopos estables en agua marca LGR DLT-100, la bomba de vacío externa y el automuestreador LC PAL System, que operan simultánea y automáticamente al programarse una secuencia de análisis, que es ejecutada por el automuestreador con alta precisión.

La técnica realiza medidas de relación isotópica en  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , que se definen de la siguiente forma:

$$\delta^2\text{H} = \frac{{}^2\text{H}/{}^1\text{H}_{\text{muestra}} - {}^2\text{H}/{}^1\text{H}_{\text{VSMOW}}}{{}^2\text{H}/{}^1\text{H}_{\text{VSMOW}}} \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{muestra}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}}}$$

EL término VSMOW significa “Vienna Standard Mean Ocean Water”, y es el agua estándar con el que se informan las composiciones isotópicas de hidrógeno y oxígeno.

Para estos elementos, el valor de  ${}^2\text{H}/{}^1\text{H}_{\text{VSMOW}}$  es axiomáticamente un valor conocido de  $(155,76 \pm 0,05) \times 10^{-6}$  y de  $(2005,2 \pm 0,45) \times 10^{-6}$  para el cociente  ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  [2].

## 2. ANTECEDENTES

El Laboratorio de Isótopos Estables Líquidos nació en 1983, cuando el Instituto de Asuntos Nucleares (IAN) adquirió el equipo de espectrometría de masas Finnigan MAT, fabricado en 1981, que fue instalado en cooperación con el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) para realizar los análisis de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del grupo de hidrología del IAN. Con posterioridad a ello, y hasta la liquidación del Instituto, se mandaban las muestras para análisis de isótopos al Instituto de Radiohidrometría del Gesellschaft für Strahlenforschung, en Núremberg, República Federal de Alemania [3].

En 1997 la planta física del IAN pasó a ser parte del Instituto Colombiano de Geología y Minería (Ingeominas), siendo la el laboratorio de hidrología uno de los laboratorios prioritarios para su reapertura, y entre 1999 y 2006 fue atendido por varias misiones de expertos del OIEA, que hicieron actualizaciones del espectrómetro de masas e impartieron entrenamiento a los funcionarios adscritos a ese laboratorio.

En el 2010 se adquirió el equipo *Los Gatos Research* de segunda generación, de modelo DTL-100. Desde esa época hasta la actualidad se han analizado más de seis mil mues-

tras, provenientes casi en su totalidad de proyectos y servicios internos del Servicio Geológico Colombiano, con lo cual se ha logrado una mejor comprensión de los análisis de modelamientos en aguas de los diferentes grupos de trabajo que han interpretado los resultados.

El laboratorio ha adquirido muestras provenientes de proyectos de investigación de entidades de los órdenes territorial y nacional que necesitan estas determinaciones, como el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) y corporaciones autónomas regionales.

### 3. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA

A continuación se muestran las etapas de la validación analítica para la determinación de isótopos estables en agua líquida:

#### 3.1. Implementación del método de ensayo analítico

Comprende la selección del método de ensayo, la revisión bibliográfica del marco teórico, etapa en la que se consideran las definiciones y los conceptos, y se formula la hipótesis de trabajo en términos analíticos.

#### 3.2. Validación propia del método de ensayo

Se selecciona el personal apto para realizar la validación y se relaciona la definición de los parámetros y la ejecución de las actividades asociadas.

#### 3.3. Procesamiento de los datos

En esta etapa se utilizan los fundamentos estadísticos tradicionales para establecer un manejo adecuado del conjunto de datos obtenidos (tipos de distribución, parámetros de tendencia central, intervalos de confianza, gráficos de control o pruebas de hipótesis, test de evaluación de valores atípicos, entre otros).

#### 3.4. Parámetros de desempeño

Se trata de la compilación de los resultados de los parámetros de validación y la evaluación de su desempeño.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el proceso de validación de la metodología se siguieron las directrices generales de la *Guía de validación de Eu-*

*rachem* [4] y se seleccionaron los siguientes parámetros de desempeño:

- » Especificidad/selectividad.
- » Linealidad.
- » Intervalo de trabajo.
- » Precisión.

Los parámetros de desempeño se evaluaron con respecto a tres aguas de referencia (W-31, W-34 y W-39), así como el kit de aguas de *Los Gatos Research* LGR1, LGR3 y LGR5. Estas aguas tienen composiciones diferentes y cubren un amplio intervalo de relaciones isotópicas. En total, se analizaron 54 muestras. A continuación se realizará una descripción de los parámetros estudiados para la validación de la técnica.

#### 4.1. Especificidad/selectividad

La técnica de análisis de isótopos estables en agua líquida es una metodología altamente selectiva y específica que emplea la espectroscopía Off Axis ICOS de alta resolución de absorción con láser. Esta técnica emplea materiales de referencia certificados, provenientes de patrones de agua internacionales específicos que únicamente permiten detectar y cuantificar la relación de los isótopos presentes en el agua, oxígeno  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ . Por esta razón, dicha técnica es selectiva de muestras de agua y específica para medir los isótopos y las relaciones isotópicas de los dos elementos que integran la molécula del agua: el hidrógeno y el oxígeno.

#### 4.2. Linealidad

Es la capacidad de dar una respuesta o resultados instrumentales proporcionales a la cantidad del analito que se busca determinar en la muestra, en un determinado intervalo. El rango lineal se determinó mediante la construcción de un gráfico de relación isotópica individual de  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\delta^2\text{H}$ , conocida como *línea meteórica* [5].

El equipo analizador de isótopos estables requiere que para cada análisis de muestras se realice la lectura del set de materiales de referencia (en este caso, W-31, W-34 y W-39). El VSMOW se ha tomado a partir de diferentes puntos del agua de mar, por ser la masa más abundante e importante del ciclo hidrológico, y por tener la composición isotópica más enriquecida en deuterio y oxígeno 18 de origen natural.

Con base en los resultados de los análisis y los valores de los materiales de referencia se elabora la ecuación de calibración, se calculan los coeficientes de regresión lineal y se grafican las líneas de tendencia que representan el comportamiento del sistema lineal. Este parámetro se verifica en cada set de análisis o corrida analítica que se hace en el equipo.

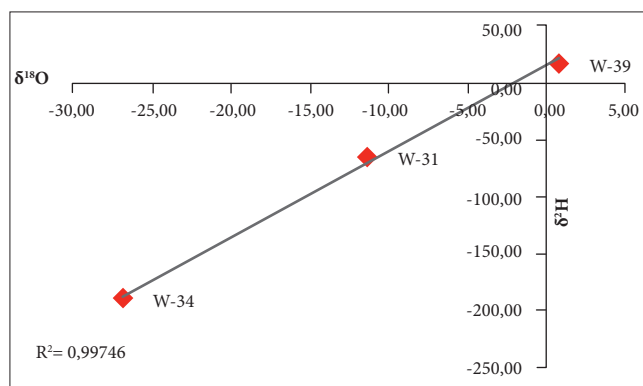


Figura 1. Estándares ubicados en la línea meteórica.

Fuente: autores

La condición para realizar el cálculo de cada una de las muestras es que el coeficiente de regresión lineal producido por los estándares sea lo más próximo a 1, y que dependiendo del número de muestras que vayan a analizarse se analicen los grupos de patrones suficientes para garantizar la linealidad en el desempeño del equipo.

Como se observa en la figura 1, la metodología cuantifica los resultados con base en ecuaciones lineales de coeficiente de correlación lineal cercano a 1, indicativo de alta linealidad entre los datos obtenidos.

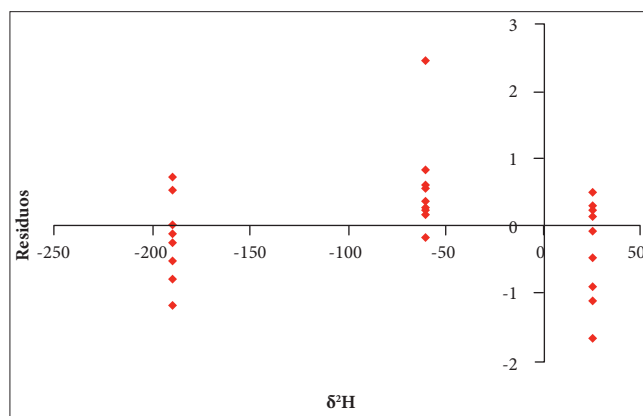


Figura 2. Gráfico de residuales para δ²H de la figura 1.

Fuente: autores

Un residual, en análisis de datos lineales, es la diferencia entre el valor observado y el valor estimado por la línea de regresión [4]. El residual puede ser considerado como el error aleatorio observado. También se acostumbra usar el residual estandarizado, que se obtiene al dividir el residual entre la desviación estándar del residual; dicho valor se denomina “valor *f*”. La figura 2 muestra el gráfico de residuales para los análisis de δ²H que hacen parte de la figura 1, la cual muestra comportamiento aleatorio entre el dato y la abscisa de la gráfica, lo cual asegura la linealidad de la metodología realizada.

En un análisis de varianza de una serie de datos, los valores *f* indican la linealidad del método, que pone de presente que, para valores altos de *f*, el sistema es lineal. Para δ²H se tiene un valor de 345 962, y para δ¹⁸O, de 225 901, lo que indica un comportamiento lineal de las dos relaciones isotópicas.

### 4.3 Intervalo de trabajo

El intervalo de trabajo incluye las relaciones isotópicas de los valores extremos evaluados por ésta metodología; para lo cual se establece el intervalo de trabajo como las relaciones isotópicas dadas por los estándares W-39 y W-34 como se muestra en la Tabla 1 donde se puede apreciar el amplio intervalo de valores tanto en δ²H como en δ¹⁸O.

El intervalo de trabajo abarca bastantes tipos de relaciones isotópicas, e incluso permite analizar muestras sintéticas con valores positivos de δ²H y de δ¹⁸O, así como valores muy negativos provenientes de grandes altitudes y zonas con latitudes continentales altas, y útiles para establecer por esta técnica la altitud a la que ocurre le recarga de las aguas subterráneas.

Tabla 1. Intervalo de trabajo de δ²H y δ¹⁸O

	δ²H	δ¹⁸O
Intervalo (‰ ó mUr)	+25,44	+3,63
	-189,48	-24,78

Fuente: autores

#### 4.4 Precisión

##### Repetibilidad

La repetibilidad estudia la variabilidad del método efectuando una serie de mediciones sobre la misma muestra bajo las mismas condiciones [4].

En esta primera etapa se muestra la estadística descriptiva (desviación estándar y porcentaje de coeficiente de variación) que se aplicó a los resultados en cada una de las muestras empleadas en la estandarización de la técnica. La precisión evalúa la dispersión del grupo de datos o qué tan cercanos están entre ellos mismos. En un análisis de catorce resultados se eliminaron cuatro inyecciones por efecto de la jeringa. Se evaluó principalmente el promedio con respecto al valor del material de referencia y la desviación estándar, que debe ser menor a la unidad. Se calculó el error que corresponde a la diferencia entre el valor esperado y cada uno de los resultados. Finalmente, los datos se compararon con un dato de incertidumbre proveniente de la literatura consultada. Adicional a los tres estándares analizados, se realizaron inyecciones de dos patrones de trabajo LGR1A y LGR4A.

Según las tablas 2 y 3, los porcentajes del coeficiente de variación (% CV) están en el intervalo de los criterios de aceptación del plan de validación, que menciona un % CV menor de 2.

Tabla 2. Valores de desviación estándar (S) y porcentaje de coeficiente de variación (% CV) de  $\delta^2\text{H}$  para dos analistas (tres estándares y dos muestras)

$\delta^2\text{H}$	Analista 1	Analista 2	Analista 1	Analista 2
	S		% CV	
W-31	1,05	0,95	1,59	1,44
W-34	0,80	0,54	0,42	0,28
W-39	0,74	0,76	3,85	4,13
LGR1A	0,79	0,71	0,50	0,45
LGR4A	0,43	0,75	0,70	1,21

Fuente: autores

Tabla 3. Valores de desviación estándar (S) y porcentaje de coeficiente de variación (% CV) de  $\delta^{18}\text{O}$  para dos analistas (tres estándares y dos muestras)

$\delta^{18}\text{O}$	Analista 1	Analista 2	Analista 1	Analista 2
	S		% CV	
W-31	0,06	0,05	0,57	0,41
W-34	0,07	0,04	0,27	0,13
W-39	0,04	0,06	5,40	3,11
LGR1A	0,10	0,06	0,48	0,04
LGR4A	0,04	0,04	0,35	0,44

Fuente: autores

En las tablas 2 y 3, los valores de S son muy cercanos a cero, lo cual indica poca dispersión de los datos; sin embargo, el criterio numérico de dispersión es el % CV, que cumple en todos los casos, excepto en el analista 2 con el estándar W-39, debido a que su valor de desviación estándar es bajo, pero también lo es el promedio de datos tenidos en cuenta para el cálculo del coeficiente de variación, lo cual le da un valor relativamente alto.

##### Precisión intermedia

El objetivo del estudio de precisión intermedia es determinar la variabilidad del método, para lo cual se efectúa una serie de análisis sobre la misma muestra usando el mismo procedimiento, pero en un intervalo de tiempo mayor, y en lo posible, realizado por diferentes analistas.

Para determinar la precisión intermedia se deben considerar aquellas circunstancias en las que se pretende desarrollar el método de ensayo. Se deben evaluar los efectos causados al variar factores tales como el operador, el equipo, el control de temperatura y humedad, las muestras de agua y la presión atmosférica, entre otros factores. No es necesario estudiar estos factores individualmente: es suficiente comprobar que la variabilidad aportada por el conjunto de factores esté dentro de los límites establecidos.

La evaluación de la precisión intermedia se realizó con dos analistas, en días distintos, que trabajaron con la misma muestra, LGR1A y LGR4A, como se muestra en las tablas 4 y 5.

Se determinaron los valores del promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación. Como criterio de aceptación, el CV no debe superar el valor estipulado por el CV de Horwitz, calculado por medio de la siguiente ecuación:

$$CV_{\text{Horwitz}} = 2^{(1-0,5 \cdot \log C)} \quad (2)$$

Donde

CV: coeficiente de variación

C: relación isotópica del analito que se quiere considerar (partes por mil ‰ o mUr).

En todos los valores estipulados, el coeficiente de variación está por debajo del coeficiente de Horwitz.

**Tabla 4.** Valores de porcentaje de coeficiente de variación de Horwitz y porcentaje de coeficiente de variación (% CV) de  $\delta^2\text{H}$

$\delta^2\text{H}$	Analista 1	Analista 2	Analista 1	Analista 2
	% CV Horwitz		% CV	
W-31	1,75	2,25	<b>1,60</b>	<b>2,05</b>
W-34	4,98	6,21	<b>4,34</b>	<b>5,27</b>
W-39	2,32	4,09	<b>2,19</b>	<b>3,98</b>
LGR1A	7,40	3,37	<b>6,52</b>	<b>2,44</b>
LGR4A	4,51	3,01	<b>2,43</b>	<b>1,93</b>

Fuente: autores

**Tabla 5.** Valores de porcentaje de coeficiente de variación de Horwitz y porcentaje de coeficiente de variación (% CV) de  $\delta^{18}\text{O}$

$\delta^{18}\text{O}$	Analista 1	Analista 2	Analista 1	Analista 2
	% CV Horwitz		% CV	
W-31	5,45	5,45	<b>4,17</b>	<b>4,14</b>
W-34	2,53	1,36	<b>1,99</b>	<b>1,34</b>
W-39	5,44	5,24	<b>4,46</b>	<b>4,5</b>
LGR1A	2,44	3,13	<b>2,05</b>	<b>0,23</b>
LGR4A	4,39	3,27	<b>3,83</b>	<b>2,59</b>

Fuente: autores

### Reproducibilidad

Comúnmente se expresa la reproducibilidad como el resultado de estudios entre laboratorios diseñados para estandarizar la metodología. Por ello, para evaluar este parámetro se realizó una comparación de los resultados obtenidos por el laboratorio con los reportados por el Organismo Internacional de Energía Atómica en el ejercicio de intercomparación “WICO-2016 International Water Isotope Intercomparison Test” [6].

Asimismo, la norma NTC-ISO/IEC 17043 pone a disposición los requisitos generales para ensayos de aptitud, y en su numeral 4.7.2 establece lo siguiente:

“4.7.2.1. El proveedor de ensayos de aptitud debe utilizar métodos de evaluación válidos que satisfagan el propósito del programa de ensayos de aptitud. Los métodos se deben documentar y deben incluir una descripción de las bases para la evaluación” [7]. Por esta razón, los ensayos de aptitud, admitidos como garantes de buena reproducibilidad de los laboratorios para generar análisis y comparar resultados entre técnicas o instrumentos, permiten reconocer el WICO-2016 como un referente de ensayo de reproducibilidad para la validación de la metodología de este estudio.

En el ejercicio WICO-2016 se analizaron cinco muestras de agua por diferentes laboratorios a nivel mundial y mediante diferentes técnicas, como espectroscopia láser Off-Axis ICOS y espectrometría de masas. Los resultados de la evaluación de este parámetro se muestran en las tablas 6 y 7.

**Tabla 6.** Resultados en  $\delta^{18}\text{O}$  del laboratorio en el ejercicio de intercomparación WICO-2016

	$\delta^{18}\text{O}$		
	VR (‰)	VA (‰)	Z-SCORE
WICO 1	-10,42	-10,8	1,90
WICO 2	-4,91	-5,11	1,00
WICO 3	-21,60	-22,01	2,00
WICO 4	-0,43	-0,50	0,35
WICO 8	-3,56	-3,45	0,55

VR: valor reportado en WICO-2016.

VA: valor asignado por el laboratorio.

Fuente: autores

**Tabla 7.** Resultados en  $\delta^2\text{H}$  del laboratorio en el ejercicio de intercomparación WICO-2016

	$\delta^2\text{H}$		
	VR (‰)	VA (‰)	Z-SCORE
WICO 1	-77,2	-77,4	0,13
WICO 2	-41,3	-41,7	0,28
WICO 3	-167	-168	0,87
WICO 4	-0,60	0,50	0,76
WICO 8	-18,4	-17,6	0,54

VR: valor reportado en WICO-2016.

VA: valor asignado por el laboratorio.

Fuente: autores

El Z-score se basa en criterios de evaluación de la desviación  $\delta$  con respecto a un valor real impuesto por el mismo ejercicio de intercomparación, para lo cual establece que un valor absoluto de Z-score menor de 2 se considera un resultado aceptable; entre 2 y 3, cuestionable, y mayor de 3 se considera un resultado inaceptable. Como se puede apreciar en las tablas 6 y 7, todos los valores de Z-score son iguales o están por debajo de 2, en concordancia con el valor asignado por el laboratorio y el valor reportado en el ejercicio de intercomparación; de hecho, los valores de Z-score de todos los resultados de  $\delta^2\text{H}$  están por debajo de 1, lo que aumenta la exactitud del método para el cálculo de esta relación isotópica en comparación con su símil  $\delta^{18}\text{O}$ .

## 5. CONCLUSIONES

La determinación de los isótopos estables de la molécula del agua en estado líquido mediante la denominada “huella isotópica” contribuye a entender los fenómenos naturales y antrópicos asociados a la investigación geocientífica. Para ello, la implementación de metodologías de trabajo validadas en el Laboratorio de Análisis de Isótopos Estables Líquidos cumple con los objetivos previstos por el Servicio Geológico Colombiano.

Durante el ejercicio de validación se aceptaron los criterios de especificidad/selectividad, linealidad y precisión para las determinaciones de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  por medio de la espectroscopia Off Axis ICOS, que encontró valores aceptables para su normal desempeño.

El ejercicio “WICO-2016 International Water Isotope Intercomparison Test” posicionó al Laboratorio de Isótopos Estables en Muestras Líquidas del Servicio Geológico Colombiano por los buenos resultados obtenidos en la determinación de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  en muestras de agua, lo cual garantiza la calidad de los resultados en todos los proyectos institucionales del SGC y de clientes externos, y posibilita la acreditación del ensayo según la norma NTC-ISO/IEC 17025:2005.

## Referencias

- [1] P. Malara, M. F. Witinski, F. Capasso *et al.*, “Sensitivity Enhancement of Off-Axis ICOS Using Wavelength”, *Applied physics B.*, vol. 108, n.º 2, ag. 2012, pp. 353-359.
- [2] P. Baertschi, “Absolute  $^{18}\text{O}$  Content of Standard Mean Ocean Water”, *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 31, n.º 3, 1976, pp. 341-344.
- [3] C. O. Rodríguez, K. P. Seiler y W. Stichler, “Estudios hidrológicos cualitativos y cuantitativos mediante isótopos estables en Colombia”, en *Interamerican Symposium on Isotope Hydrology*, Bogotá, 1980.
- [4] Eurachem/Citac, “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, Second Tech Rep, Guide CG4 s.1, 2000.
- [5] A. Pulido, *Nociones de hidrogeología para ambientólogos*, Almería: Universidad de Almería, 2014.
- [6] IAEA, “Water Resources Programme - WICO 2016”, IAEA, nov. 2016. [Online]. Disponible en [http://www.naweb.iaea.org/napc/ih/IHS\\_programme\\_wico2016.html](http://www.naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_programme_wico2016.html).
- [7] I. O. f. Standardization, ISO 1725; Evaluación de la conformidad. *Requisitos generales para los ensayos de aptitud*.