

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0

Página: 1 de 26

INDICE

- 1.- OBJETO
- 2.- CAMPO DE APLICACIÓN
- 3.- DOCUMENTACIÓN DE REFERENCIA
- 4.- DEFINICIONES
 - 4.1. Siglas y acrónimos.
- 5.- DESCRIPCIÓN
 - 5.1. Principio del método.
 - 5.2. Instrumentación, materiales y reactivos.
 - 5.2.1. Instrumentación.
 - 5.2.2. Materiales.
 - 5.2.3. Patrones, disolventes y gases.
 - 5.3. Preparación de patrones y reactivos.
 - 5.4. Conservación y mantenimiento de las muestras.
 - 5.5. Procedimientos de limpieza.
 - 5.6. Tratamiento de la muestra.
 - 5.6.1. Acondicionamiento de la muestra acuosa.
 - 5.6.2. Extracción en fase sólida (SPE).
 - 5.6.3. Fraccionamiento mediante extracción en fase sólida.
 - 5.7. Análisis cromatográfico.
 - 5.7.1. Condiciones de operación.
 - 5.7.2. Identificación de los hidrocarburos alifáticos.
 - 5.7.3. Definición de los rangos de hidrocarburos.
 - 5.7.4.1. Factores de calibración de los rangos de hidrocarburos alifáticos.
 - 5.7.4.2. Factores de calibración para los hidrocarburos aromáticos.
 - 5.8. Cálculo de resultados.
 - 5.9. Control de calidad.
 - 5.9.1. Límites de detección y cuantificación.
 - 5.9.2. Intervalo dinámico lineal.
 - 5.9.3. Precisión.
 - 5.9.4. Exactitud.
 - 5.9.5. Incertidumbre.
 - 5.10. Informe de resultados.
 - 5.11. Normas de seguridad.
 - 5.12. Eliminación de los residuos.
 - 5.13. Responsables.
- 6.- ARCHIVO Y CONSERVACIÓN DE LA DOCUMENTACIÓN
- 7.- DOCUMENTACIÓN COMPLEMENTARIA
- 8.- DOCUMENTACIÓN QUE SUSTITUYE
- 9.- ÁREAS DE DISTRIBUCIÓN
- 10.- ANEXOS

MODIFICACIONES RESPECTO A LA EDICIÓN ANTERIOR

No aplica

Elaborado:	Revisado:	Aprobado:
O. Pindado Jiménez 	A.J. Quejido Cabezas	J.M. Pérez Morales
Fecha: 11 / 11 / 2013	Fecha:	Fecha:

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0
		Página: 2 de 26

1.- OBJETO

Calcular el contenido de los hidrocarburos totales del petróleo y determinar los rangos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos presentes en agua subterránea mediante GC/FID.

2.- CAMPO DE APLICACIÓN

Este procedimiento es aplicable a la determinación de los hidrocarburos totales del petróleo (TPH), a cinco rangos de hidrocarburos alifáticos y cinco rangos de hidrocarburos aromáticos.

- TPH: Hidrocarburos totales del petróleo.
- Hidrocarburos alifáticos comprendidos entre $>C_{10} - C_{12}$.
- Hidrocarburos alifáticos comprendidos entre $>C_{12} - C_{16}$.
- Hidrocarburos alifáticos comprendidos entre $>C_{16} - C_{21}$.
- Hidrocarburos alifáticos comprendidos entre $>C_{21} - C_{35}$.
- Hidrocarburos alifáticos comprendidos entre $>C_{35}$.
- Hidrocarburos aromáticos comprendidos entre $>C_{10} - C_{12}$.
- Hidrocarburos aromáticos comprendidos entre $>C_{12} - C_{16}$.
- Hidrocarburos aromáticos comprendidos entre $>C_{16} - C_{21}$.
- Hidrocarburos aromáticos comprendidos entre $>C_{21} - C_{35}$.
- Hidrocarburos aromáticos comprendidos entre $>C_{35}$.

3.- DOCUMENTACIÓN DE REFERENCIA

“Sep-pak cartridges and plates”. Care and use manual, Waters. WAT011188, June 2008.

“Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media”. Total petroleum hydrocarbon criteria working group series. Volume 1, March 1998.

“Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations”. John B. Gustafson, Joan Griffith Tell, Doug Orem. Amherst Scientific Publishers, Total petroleum hydrocarbon criteria working group series, Volume 3.

“Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de suelo”. Procedimiento de trabajo QM-PT-TC-08. Edición 0.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0

“EURACHEM (2000) CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”. 2nd Edition.

4.- DEFINICIONES

Calibración: Es el conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones especificadas, la relación entre los valores de una magnitud (área del pico cromatográfico) y los valores correspondientes de esa magnitud realizados por patrones.

EC: Número equivalente de carbono. Es una relación, definida empíricamente, entre el punto de ebullición de un compuesto y el punto de ebullición de un compuesto que se toma como referencia (*n*-hexano; EC = 6).

Factor de calibración: Es la relación entre el área cromatográfica y la cantidad de muestra inyectada.

Incertidumbre: Parámetro asociado con el resultado de una medida que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser razonablemente atribuidos al mensurando.

Interferencia: Sustancia presente en la muestra que altera el valor correcto de los analitos de interés.

Intervalo dinámico lineal: Zona del calibrado en la que la respuesta analítica, para cromatografía el área del pico cromatográfico, es directamente proporcional a la concentración de analito.

Límite de cuantificación: Es la concentración más baja, de un analito en una muestra, que puede determinarse con precisión y exactitud aceptable bajo unas condiciones experimentales determinadas.

Límite de detección: Es la concentración asociada a la señal analítica más pequeña que puede distinguirse de las fluctuaciones del fondo bajo unas condiciones experimentales determinadas.

Make up: Se refiere al gas N₂ cuya función en el detector de llama es mejorar la forma de los picos cromatográficos.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0 Página: 4 de 26

Material de referencia certificado: Es un material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades han sido certificados mediante un procedimiento que establece su trazabilidad.

Precisión: Dispersión de los valores obtenidos al realizar una serie de medidas repetitivas e independientes del método analítico.

Precisión intermedia: Se refiere a medida de la precisión del método analítico en condiciones diferentes de analista, día o equipo dentro del mismo laboratorio.

Rango de hidrocarburos: Se define como el conjunto de hidrocarburos alifáticos o aromáticos comprendidos entre un número determinado de átomos de carbono.

Repetibilidad: Es el grado de concordancia entre los resultados de sucesivas mediciones realizadas a una misma alícuota en las mismas condiciones del método analítico.

4.1. Siglas y acrónimos.

EPH (Extractable Petroleum Hydrocarbons).

FID (Flame Ionization Detector).

PAHs (PolyAromatic Hydrocarbons).

RDS (Relative Deviation Standard).

SPE (Solid Phase Extraction).

TPH (Total Petroleum Hydrocarbons).

UCM (Unresolved Complex Mixture).

5.- DESCRIPCIÓN

5.1. Principio del método.

El objetivo del método es la determinación del TPH y los rangos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos presentes en muestras de agua subterránea. El método se basa en una extracción en

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0 Página: 5 de 26

fase sólida empleando cartuchos de fase inversa, con lo que se consigue concentrar la muestra y disponer los analitos en un disolvente apolar, para a continuación realizar el fraccionamiento mediante un procedimiento de extracción en fase sólida con cartuchos de fase normal y finalmente el análisis mediante cromatografía de gases con un detector de ionización de llama.

5.2. Instrumentación, materiales y reactivos.

5.2.1. Instrumentación.

- › Cromatógrafo de gases Agilent 7820A con detector FID e inyector automático.
- › Distribuidor de vacío para SPE de 12 puertos [Agilent].
- › Bomba de vacío.
- › Estufa.
- › Agitador tipo vortex.
- › Vitrina.
- › Sistema de evaporación con corriente de nitrógeno.
- › Sistema de agua desionizada.

5.2.2. Materiales.

- › Columna cromatográfica de sílice fundida HP5 (30 m longitud; 0.32 mm diámetro interno; 0.25 µm fase estacionaria). *Nº serie: USA540816H.*
- › Cartuchos de fase inversa Waters Sep-pak tC₁₈ (6 cc / 1 g).
- › Cartuchos de fase normal Isolute sorbent EPH (25 cc / 5 g).
- › Jeringas de 50 µL, 100 µL, 250 µL, 500 µL, 1 mL y 10 mL [Hamilton y SGE].
- › Probetas de 10, 25, 100, 250, 500, 1000 mL.
- › Pipeta de 100 mL.
- › Vasos de precipitados.
- › Pipetas Pasteur.
- › Desecadores.
- › Viales de vidrio de 1 y 5 mL.
- › Insertos de vidrio de 100 µL.
- › Material de vidrio (adaptadores y embudos).
- › Papel indicador pH 1 -10 [Merck].
- › Teflón.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0
		Página: 6 de 26

- Adaptadores y tuberías de plástico.

5.2.3. Patrones, disolventes y gases.

- Patrón de hidrocarburos alifáticos. DRH-FTRPH-SET: disolución de 500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ en hexano de *n*-alcanos comprendidos entre octano y el tetracontano, más fitano y pristano [Sigma Aldrich]. Detalles en el Anexo I.
- Patrón de hidrocarburos aromáticos. PAH-Mix9: disolución de 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ en ciclohexano [Dr. Ehrenstorfer GMBH]. Detalles en el Anexo I.
- Material de referencia certificado, PE1799 - 2 mL: TPH en agua (Baja concentración) [RTC].
- Material de referencia certificado, PE1619 - 2 mL: TPH en agua (Alta concentración) [RTC].
- Acetona, hexano, diclorometano y metanol de calidad cromatográfica [Aldrich].
- Agua desionizada.
- Ácido clorhídrico fumante 37 % [Merck].
- Gas helio (N50 / B50) como gas portador, gas hidrógeno (N50 / B50) como gas de combustión, gas aire (N50 / B50) como gas de mezcla y gas nitrógeno (N50 / B50) como gas make up, para la concentración de los extractos y para el secado.

5.3. Preparación de patrones y reactivos.

A partir del patrón comercial de hidrocarburos alifáticos de 500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ se preparan por triplicado las disoluciones de calibrado. Los volúmenes empleados están recogidos en la Tabla I.

Tabla I: Disoluciones de calibrado de los hidrocarburos alifáticos.

Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Volumen (μL) patrón impar 500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	Volumen (μL) patrón par 500 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	Volumen (μL) Hexano
200	40	40	20
150	30	30	40
100	20	20	60
50	10	10	80
25		25 (patrón 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	75
5		5 (patrón 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	95

A partir del patrón comercial de PAHs de 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ se preparan por triplicado las disoluciones de calibrado. Los volúmenes empleados están recogidos en la Tabla II.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0
		Página: 7 de 26

Tabla II: Disoluciones de calibrado de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Volumen (μL) patrón $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	Volumen (μL) Hexano
100	100	-
80	80	20
60	60	40
40	40	60
20	20	80
1	5 (Patrón $20\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	95

5.4. Conservación y mantenimiento de las muestras.

Las disoluciones de calibrado se mantienen a 4 °C hasta su inyección. Se conservan como máximo 24 horas.

El laboratorio debe recibir las muestras acuosas perfectamente cerradas en botellas de vidrio ámbar y contener al menos 100 mL de muestra. Las muestras deben estar acidificadas a un pH 2-3. Las muestras se mantienen a 4 °C hasta la realización del análisis.

5.5. Procedimientos de limpieza.

Todo el material de laboratorio empleado en este procedimiento debe ser lavado y acondicionado con disolventes orgánicos antes de su empleo.

Debido a las características físico-químicas de la muestra, los hidrocarburos tienden a quedarse en las paredes de los recipientes de vidrio que los contienen. Por ello es necesario lavar todo este material con disolventes orgánicos. El primer lavado se realiza con acetona. Ésta se añadirá a la muestra acuosa hasta obtener una mezcla de agua acetona al 10 %.

Por último, los recipientes que contienen la muestra se lavan con 2 mL de hexano y 2 mL de diclorometano.

5.6. Tratamiento de la muestra.

En la Figura I se presenta un esquema del procedimiento analítico necesario para analizar el TPH y los rangos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en agua subterránea.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0

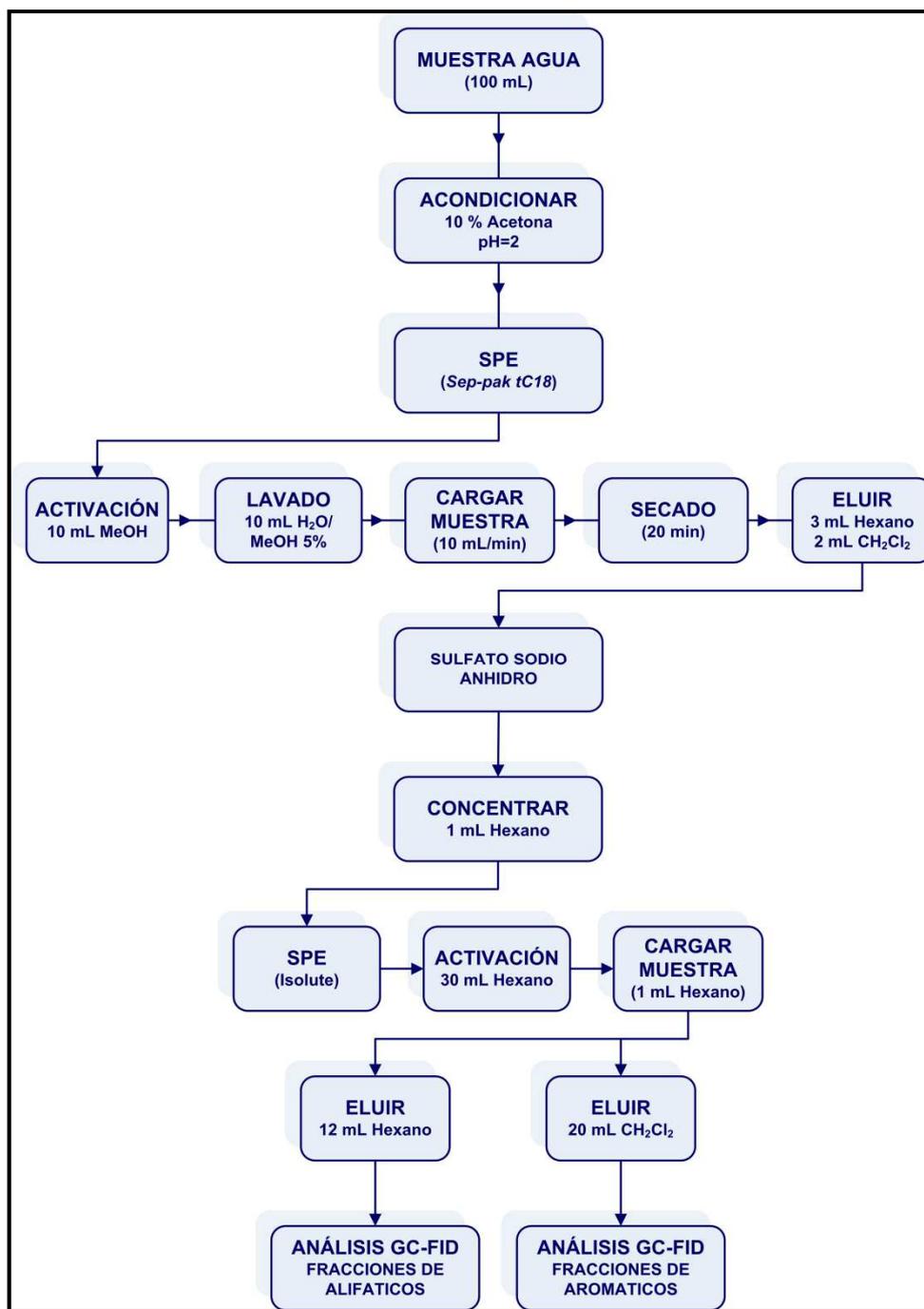


Figura I: Esquema del procedimiento analítico necesario para analizar el contenido del TPH y la separación de cadenas en muestras de agua.

5.6.1. Acondicionamiento de la muestra acuosa.

En primer lugar se toman 100 mL de la muestra con una pipeta y se depositan en un recipiente de vidrio adecuado.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0
		Página: 9 de 26

La muestra acuosa debe acidificarse para evitar que los hidrocarburos se adsorban sobre las superficies de vidrio. Para ello se adiciona ácido clorhídrico fumante hasta obtener aproximadamente un pH=2 - 3.

La muestra acuosa debe acondicionarse para que pueda realizarse el proceso de extracción en fase sólida. Este acondicionamiento consiste en añadir un disolvente orgánico con lo que se modifica la polaridad de la matriz y se favorece la disolución de los hidrocarburos alifáticos presentes. Para ello se debe añadir el 10 mL de acetona, empleándose la acetona usada para lavar los recipientes de vidrio.

5.6.2. Extracción en fase sólida (SPE).

Los cartuchos comerciales para realizar SPE deben activarse antes de poder emplearse. Para los cartuchos comerciales con adsorbentes de fase inversa, como los *Waters sep pak tC18 (6cc/1g)*, la etapa de activación consiste en hacer pasar un disolvente orgánico fuerte. Se debe pasar como mínimo 2-4 veces el volumen del lecho. Para los cartuchos empleados, se ha comprobado que 10 mL de MeOH son suficientes para empapar completamente el adsorbente. Una vez acondicionado, se debe proceder a equilibrar del cartucho y para ello se hacen pasar 10 mL de la mezcla agua/MeOH al 5%. Para acondicionar y equilibrar los cartuchos se aplica vacío (presión de 150 – 200 mmHg).

A continuación, y sin dejar secar el adsorbente, comienza la etapa de carga de la muestra. En la parte superior del cartucho se acopla un adaptador y una tubería que se introduce en la muestra. Se conecta la bomba de vacío y se comienza a pasar la muestra a un caudal constante de 5 mL min⁻¹.

La cuarta etapa consiste en secar el adsorbente. Esta etapa es fundamental para mejorar el rendimiento de la extracción. Para ello se hace pasar aire durante 20 minutos. Este tiempo es suficiente para eliminar completamente el agua retenida en el adsorbente sin producir pérdidas de los compuestos más volátiles.

La última etapa consiste en eluir la muestra retenida. Para ello se hace pasar un disolvente apolar por el cartucho. El empleo de 3 mL de hexano y 3 mL de diclorometano son suficientes para eluir completamente los hidrocarburos retenidos en el adsorbente. Se aplica una ligera presión para obtener un caudal de 1 mL min⁻¹.

En la Figura II se presenta el esquema del procedimiento de extracción en fase sólida.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0
		Página: 10 de 26

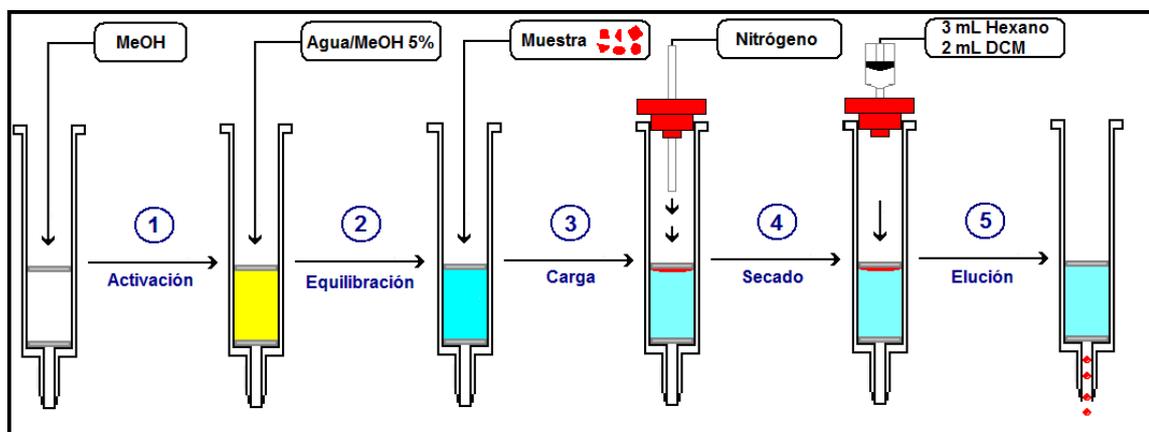


Figura II: Esquema de la extracción en fase sólida con cartuchos *Waters sep pak tC18*.

Para evitar las trazas de agua es necesario añadir sulfato de sodio anhidro al eluato. Finalmente, éste se concentra con nitrógeno hasta 1 mL de hexano y se procede a su fraccionamiento.

5.6.3. Fraccionamiento mediante extracción en fase sólida.

Los cartuchos *Isolute* (25 cc / 5 g) deben lavarse antes de emplearse. La etapa de lavado consiste en hacer pasar 30 mL de hexano.

A continuación, y sin dejar secar el adsorbente, comienza la etapa de carga de la muestra. Esta consiste en depositar la muestra, disuelta en 1 mL de hexano, en la parte superior del lecho. Por gravedad la muestra se introduce en el cartucho.

La etapa de elución consiste en añadir 12 mL de hexano. Este disolvente pasa a través del cartucho y se recogen en un vial marcado como fracción alifática. El volumen de hexano es crítico, ya que un exceso de hexano puede producir la elución de los compuestos aromáticos.

Una vez recogida la primera fracción y sin que se haya secado el lecho del cartucho, se añaden 20 mL de diclorometano, que se recogen en un vial marcado como fracción aromática.

La SPE se realiza sin necesidad de aplicar presión. Por gravedad los disolventes pasan a través del cartucho, a una velocidad de 2-3 mL/min.

Las dos fracciones recogidas se concentran con nitrógeno hasta 1 mL y se procede a su inyección en el GC/FID. La primera fracción contiene los hidrocarburos alifáticos, mientras que la segunda fracción incluye los compuestos aromáticos.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0
		Página: 11 de 26

5.7. Análisis cromatográfico.

5.7.1. Condiciones de operación.

Para el análisis de los hidrocarburos alifáticos se definen las condiciones óptimas de operación. En la Tabla III se presentan las condiciones cromatográficas utilizada para el análisis de estos compuestos.

Tabla III: Condiciones óptimas de operación para el análisis de los hidrocarburos.

Inyector	Horno	Detector
Liner: Agilent 5062-3587	Columna: HP5 (30 x 0.32 x 0.25)	Temperatura: 325 °C
Inyección: Splitless	Flujo: 2 mL min ⁻¹	Frecuencia: 20 Hz
<i>Condiciones</i>	<i>Programa temperatura</i>	<i>Relación gases</i>
T: 250 °C	(1) 80 °C 0 min.	H ₂ : 30 mL min ⁻¹
P: 10.744 psi	(2) 7 °C min ⁻¹ 200 °C 0 min.	Aire: 400 mL min ⁻¹
V: 3 muestra + 0.2 µL aire	(3) 11 °C min ⁻¹ 300 °C 17 min.	N ₂ : 25 mL min ⁻¹

5.7.2. Identificación de los hidrocarburos alifáticos.

La identificación de los compuestos se realiza a través de los tiempos de retención. Para establecer precisamente los tiempos de retención de cada compuesto se deben realizar varias inyecciones a lo largo de un periodo de 72 horas. Se define la ventana de tiempo de retención como el tiempo de retención promedio más menos tres veces la desviación estándar. Los tiempos de retención para los compuestos estudiados en el momento de la redacción de este procedimiento están recogidos en las Tablas IV y V.

Tabla IV: Ventana de tiempos de retención de los hidrocarburos alifáticos [t_R promedio \pm 3s].

Compuesto	t_R (min)	Compuesto	t_R (min)	Compuesto	t_R (min)
Decano	3,425 \pm 0,012	Nonadecano	17,290 \pm 0,043	Triacotano	26,428 \pm 0,034
Undecano	4,654 \pm 0,017	Eicosano	18,554 \pm 0,037	Hentriacotano	27,085 \pm 0,041
Dodecano	6,166 \pm 0,023	Heneicosano	19,652 \pm 0,034	Dotriacotano	27,828 \pm 0,047
Tridecano	7,828 \pm 0,030	Docosano	20,633 \pm 0,033	Tritriacotano	28,680 \pm 0,058
Tetradecano	9,527 \pm 0,031	Tricosano	21,524 \pm 0,030	Tetratriacotano	29,677 \pm 0,059
Pentadecano	11,202 \pm 0,036	Tetracosano	22,347 \pm 0,032	Pentatriacotano	30,855 \pm 0,081
Hexadecano	12,824 \pm 0,038	Pentacosano	23,114 \pm 0,031	Hexatriacotano	32,260 \pm 0,097
Heptadecano	14,380 \pm 0,043	Hexacosano	23,840 \pm 0,033	Heptatriacotano	33,939 \pm 0,098
Pristano	14,480 \pm 0,044	Heptacosano	24,529 \pm 0,031	Octatriacotano	35,962 \pm 0,103
Octadecano	15,869 \pm 0,044	Octacosano	25,186 \pm 0,032	Nonatricotano	38,402 \pm 0,124
Fitano	16,011 \pm 0,047	Nonacosano	25,817 \pm 0,032	Tetracontano	41,358 \pm 0,154

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	Edición: 0	
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Página: 12 de 26

Tabla V: Ventana de tiempos de retención de los hidrocarburos aromáticos [t_R promedio \pm 3s].

Compuesto	t_R (min)	Compuesto	t_R (min)	Compuesto	t_R (min)
Nafatleno	6,076 \pm 0,118	Fluoranteno	19,342 \pm 0,105	B(a)Py	25,816 \pm 0,132
Acenaftileno	10,476 \pm 0,089	Pireno	19,908 \pm 0,111	InPy	27,814 \pm 0,361
Acenafteno	11,067 \pm 0,097	B(a)A	22,790 \pm 0,339	DBA	28,112 \pm 0,239
Fluoreno	12,657 \pm 0,101	Criseno	22,967 \pm 0,095	B(ghi)Pe	28,496 \pm 0,362
Fenantreno	15,627 \pm 0,309	B(b)F	25,061 \pm 0,281		
Antraceno	15,803 \pm 0,163	B(k)F	25,234 \pm 0,058		

5.7.3. Definición de los rangos de hidrocarburos.

Se definen los rangos de hidrocarburos alifáticos en función del número de átomos de carbono de la cadena alifática. En la Tabla VI se definen los 5 rangos de hidrocarburos alifáticos. Cada rango comienza 0.1 minutos antes de la elución del primer hidrocarburo del rango y termina 0.1 antes de la elución del primer hidrocarburo de siguiente rango.

Tabla VI: Definición de los rangos de hidrocarburos alifáticos.

Rango hidrocarburos alifáticos	Tiempo de Inicio (min)	Tiempo final (min)
>C ₁₀ -C ₁₂	4,2	7,0
>C ₁₃ -C ₁₆	7,0	13,5
>C ₁₇ -C ₂₁	13,5	20,2
>C ₂₂ -C ₃₅	20,2	31,0
>C ₃₅	31,0	43,2

Para definir los rangos de hidrocarburos aromáticos se emplea el EC. En la Tabla VII se presentan los resultados para los hidrocarburos aromáticos.

Tabla VII: Número equivalente de carbono (EC) de los hidrocarburos aromáticos.

Compuesto	P.E. (°C)*	Carbonos	EC	Compuesto	P.E. (°C)*	Carbonos	EC
Naftaleno	218	10	11,69	B(a)A	435	18	26,37
Acenaftileno	270	12	15,06	Criseno	448	18	27,41
Acenafteno	277,5	12	15,50	B(b)F	481	20	30,14
Fluoreno	295	13	16,55	B(k)F	481	20	30,14
Fenantreno	339	14	19,36	B(a)Py	495	20	31,34
Antraceno	340	14	19,43	InPy	536	22	35,01
Fluoranteno	375	16	21,85	DBA	524	22	33,92
Pireno	360	16	20,80	B(ghi)Pe	525	22	34,01

* P.E. Punto de ebullición.

Los rangos de hidrocarburos aromáticos definidos en función del EC están recogidos en la Tabla VIII.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0

Tabla VIII: Definición de los rangos de hidrocarburos aromáticos.

Rango hidrocarburos aromáticos	Tiempo de Inicio (min)	Tiempo final (min)
>EC ₁₀ -EC ₁₂	4,0	6,5
>EC ₁₃ -EC ₁₆	6,5	12,5
>EC ₁₇ -EC ₂₁	12,5	20,0
>EC ₂₂ -EC ₃₅	20,0	27,0
>EC ₃₅	27,0	42,2

5.7.4. Cuantificación de los hidrocarburos alifáticos.

La cuantificación de los rangos definidos se realiza utilizando factores de calibración. Esta técnica de calibración es la recomendada para determinar la relación entre la respuesta del detector FID y la concentración de las especies analizadas.

Se preparan por triplicado las 6 disoluciones de hidrocarburos descritas en el punto 5.3. de este procedimiento. La disolución de concentración más baja (5 µg·mL⁻¹ para compuestos alifáticos; 1 µg·mL⁻¹ para compuestos aromáticos) y la disolución de concentración más elevada (200 µg·mL⁻¹ para compuestos alifáticos; 100 µg·mL⁻¹ para compuestos aromáticos) definen el intervalo de trabajo.

Se analizan todas las disoluciones de calibración de acuerdo al punto 5.7.1. de este procedimiento.

5.7.4.1. Factores de calibración de los rangos de hidrocarburos alifáticos.

La Eq. (1) recoge la expresión para calcular los factores de calibración de los 5 rangos de hidrocarburos alifáticos:

$$FC(\text{Rango}) = \frac{\sum_{i=1}^{n=\text{rango}} \text{Area}}{\text{Concentración total inyectada}_{(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})}} \quad \text{Eq. (1)}$$

La concentración inyectada no es igual en todos los rangos ya que cada rango incluye un número diferente de compuestos. En la Tabla IX se resumen las concentraciones inyectadas en los diferentes rangos.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0
		Página: 14 de 26

Tabla IX: Concentraciones inyectadas en cada rango.

Rango	n	Concentración total inyectada ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
		5	25	50	100	150	200
>C ₁₀ -C ₁₂	2	10	50	100	200	300	400
>C ₁₂ -C ₁₆	4	20	100	200	400	600	800
>C ₁₆ -C ₂₁	7	35	175	350	700	1050	1400
>C ₂₁ -C ₃₅	14	70	350	700	1400	2100	2800
>C ₃₅	5	25	125	250	500	750	1000

El tipo de integración es a "línea base". Los resultados obtenidos están recogidos en la Tabla X.

Tabla X: Factores de calibración de los rangos de hidrocarburos alifáticos.

Rango	FC	RDS (%)
>C ₁₀ -C ₁₂	537812	7
>C ₁₂ -C ₁₆	522472	6
>C ₁₆ -C ₂₁	502038	10
>C ₂₁ -C ₃₅	536472	12
>C ₃₅	494263	17

El cromatograma de una disolución de alcanos de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ está recogido en el Anexo II.

5.7.4.2. Factores de calibración para los hidrocarburos aromáticos.

Se preparan las 6 disoluciones de hidrocarburos aromáticos descritas en el punto 5.3. El intervalo de trabajo queda definido por la disolución de concentración más baja y la disolución de concentración más elevada. La Eq. (1) muestra la expresión para calcular los factores de calibración de los 5 rangos de hidrocarburos aromáticos

La concentración inyectada no es igual en todos los rangos ya que cada rango incluye un número diferente de compuestos. En la Tabla XI se resumen las concentraciones inyectadas en los diferentes rangos.

Tabla XI: Concentración de hidrocarburos aromáticos inyectados en cada rango

Rango	n	Concentración total inyectada ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
		100	80	60	40	20	1
>EC ₁₀ -EC ₁₂	2	100	80	60	40	20	1
>EC ₁₂ -EC ₁₆	4	200	160	120	80	40	2
>EC ₁₆ -EC ₂₁	7	500	400	300	200	100	5
>EC ₂₁ -EC ₃₅	14	500	400	300	200	100	5
>EC ₃₅	5	300	240	180	120	60	3

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0

La integración que se realiza es a “línea base”. El factor de calibración se calcula como la media de los factores de calibración obtenidos en las 6 disoluciones inyectadas. Los resultados obtenidos están recogidos en la Tabla XII.

Tabla XII: Factores de calibración de los rangos de hidrocarburos aromáticos.

Rango hidrocarburos aromáticos	FC	RDS (%)
>EC ₁₀ - EC ₁₂	494775	2
>EC ₁₂ - EC ₁₆	470335	5
>EC ₁₆ - EC ₂₁	456864	4
>EC ₂₁ - EC ₃₅	456676	4
>EC ₃₅	440465	3

El cromatograma de un patrón de 60 µg mL⁻¹ está recogido en el Anexo II.

5.8. Cálculo de resultados.

La identificación cuantitativa de los rangos de hidrocarburos en la muestra se realiza a partir del área cromatográfica y los factores de calibración según la Eq. (2):

$$Conc (mg \cdot L^{-1}) = \frac{Area}{FC} \quad \text{Eq. (2)}$$

La concentración de los rangos de hidrocarburos en agua se proporcionará con una cifra decimal como mg de analito por litro, de acuerdo a la Eq. (3):

$$Conc (mg \cdot L^{-1}) = \frac{A \times V_r (mL) \times 10^{-3}}{FC \times V_m (L)} \quad \text{Eq. (3)}$$

Las muestras deben ser analizadas por triplicado y presentar los resultados con un intervalo de confianza. Asumiendo una distribución normal y un nivel de confianza del 95 %, el intervalo de confianza se calcula de acuerdo a la Eq. (4):

$$Intervalo\ confianza = \pm 1,96 \times \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Eq. (4)}$$

5.9. Control de calidad.

5.9.1. Límites de detección y cuantificación.

Se prepararon seis alícuotas de hidrocarburos alifáticos de 0,5 µg·mL⁻¹ y seis alícuotas de hidrocarburos aromáticos de 0,1 µg·mL⁻¹.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0 Página: 16 de 26

El cálculo de la varianza (S) y la desviación estándar (s) de las réplicas realizadas para todos los compuestos se efectuó de acuerdo a la Eq. (5):

$$S^2 = \frac{1}{(n-1)} \left[\sum_{i=1}^n X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2 / n \right] \quad \text{Eq. (5)}$$

$$s = \sqrt{S^2}$$

El cálculo del LD y LQ se llevaron a cabo de acuerdo a la Eq. (6).

$$LD = 3 \times s \quad \text{Eq. (6)}$$

$$LQ = 10 \times s$$

Los resultados obtenidos están reflejados en el Anexo III.

5.9.2. Intervalo dinámico lineal.

Las disoluciones de concentración más baja y más elevada de los calibrados de hidrocarburos alifáticos y aromáticos definen el intervalo de trabajo. Los resultados obtenidos están recogidos en el Anexo III.

5.9.3. Precisión.

La precisión es el grado de concordancia entre los valores de una serie repetida de ensayos, utilizando una muestra homogénea, bajo unas condiciones establecidas. Un estimador de la precisión es la desviación estándar relativa (RSD) que se define según la Eq. (7):

$$RDS(\%) = \frac{S_x}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{Eq. (7)}$$

La precisión puede ser considerada a tres niveles: repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad. La repetibilidad es una medida de dispersión interna y estima los errores aleatorios del método, mientras que la precisión intermedia evalúa cómo evoluciona una muestra con el tiempo.

Se analizan seis alícuotas de hidrocarburos a una concentración en la zona baja del calibrado (20 µg/mL para alifáticos y 5 µg/mL para aromáticos) y a una concentración en la zona media del calibrado (250 µg/mL para alifáticos y 75 µg/mL para aromáticos). Para calcular la precisión intermedia se estudiará la desviación típica relativa de una muestra al analizarse en tres días consecutivos. La repetibilidad se calcula al analizar consecutivamente seis veces una sola alícuota de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Los resultados obtenidos están en el Anexo III.

	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0 Página: 17 de 26

5.9.4. Exactitud.

Se emplean dos materiales de referencia certificada de TPH en muestras de agua: El material PE1799 y PE1619. Estos dos materiales son analizados de acuerdo a este procedimiento.

La exactitud se evalúa mediante el cálculo del error relativo, según la Eq. (8):

$$\varepsilon (\%) = \frac{X - \mu}{\mu} \times 100 \quad \text{Eq. (8)}$$

Los resultados están recogidos en el Anexo IV.

5.9.5. Incertidumbre.

Se ha procedido a realizar el cálculo de la incertidumbre asociada al análisis de los hidrocarburos en muestras de suelo de acuerdo a la guía EURACHEM. Se han identificado cinco fuentes de incertidumbre: área cromatográfica, volumen de agua analizada, volumen final de la muestra, factor de calibración y recuperación. Los resultados están recogidos en el Anexo V.

5.10. Informe de resultados.

La concentración final de los analitos se debe expresar con dos cifras significativas; en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.11. Normas de seguridad.

El personal debe estar equipado con equipos de protección individual (bata de laboratorio, guantes y gafas de seguridad).

Emplear los guantes de látex para proteger las manos y las gafas de seguridad para proteger los ojos de los productos químicos. Emplear guantes contra los riesgos térmicos cuando se manipulen objetos calientes. Todo el tratamiento de la muestra debe realizarse dentro de una vitrina.

Eliminar los residuos generados de acuerdo con el apartado 5.12.

5.12. Eliminación de los residuos.

Los residuos líquidos se depositan en bidones, debidamente etiquetados, suministrados por el personal especializado del CIEMAT como residuos orgánicos tóxicos y/o peligrosos.

Los residuos generados en cada muestra analizada son: 20 mL de disolventes orgánicos y 250 mL de agua.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0
		Página: 18 de 26

5.13. Responsables.

Las muestras deben llegar al laboratorio en las condiciones descritas en el apartado 5.4.

Un titulado superior, licenciado en ciencias o equivalente, responsable del cumplimiento global del procedimiento y de la gestión muestras dentro del laboratorio.

Un analista instrumental con formación de FPII o equivalente, responsable de las labores de recepción y análisis de las muestras.

6.- ARCHIVO Y CONSERVACIÓN DE LA DOCUMENTACIÓN

Este documento estará disponible en la Unidad de Cromatografía junto con los diferentes procedimientos de análisis. Asimismo estará disponible en la Jefatura de la División de Química del CIEMAT.

7.- DOCUMENTACIÓN COMPLEMENTARIA

“Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de sedimentos”. CIEMAT, procedimiento QM-PT-TC-08.

8.- DOCUMENTACIÓN QUE SUSTITUYE

No procede.

9.- ÁREAS DE DISTRIBUCIÓN

Unidad de Cromatografía y Dirección de la División de Química del CIEMAT.

10.- ANEXOS

► ***Anexo I: Patrones originales.***

Tabla A: Patrón hidrocarburos alifáticos DRH-FTRPH-SET.

Tabla B: PAH-Mix 9. Lote 80725CY.

► ***Anexo II: Cromatogramas.***

Figure A: Cromatograma disolución de hidrocarburos alifáticos de 50 µg·mL⁻¹.

Figure B: Cromatograma disolución de hidrocarburos aromáticos de 60 µg·mL⁻¹.

► ***Anexo III: Control de calidad.***

Tabla C: Validación de la metodología para el análisis de los rangos de hidrocarburos alifáticos.

Tabla D: Validación de la metodología para el análisis de los rangos de hidrocarburos aromáticos.

► ***Anexo IV: Análisis de los materiales de referencia.***

Tabla E: Análisis del material de referencia PE-1619.

Tabla F: Análisis del material de referencia PE-1799.

► ***Anexo V: Cálculo de la incertidumbre.***

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0 Página: 19 de 26

Tabla G: Evaluación de la incertidumbre asociada.

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0
		Página: 20 de 26

ANEXO I

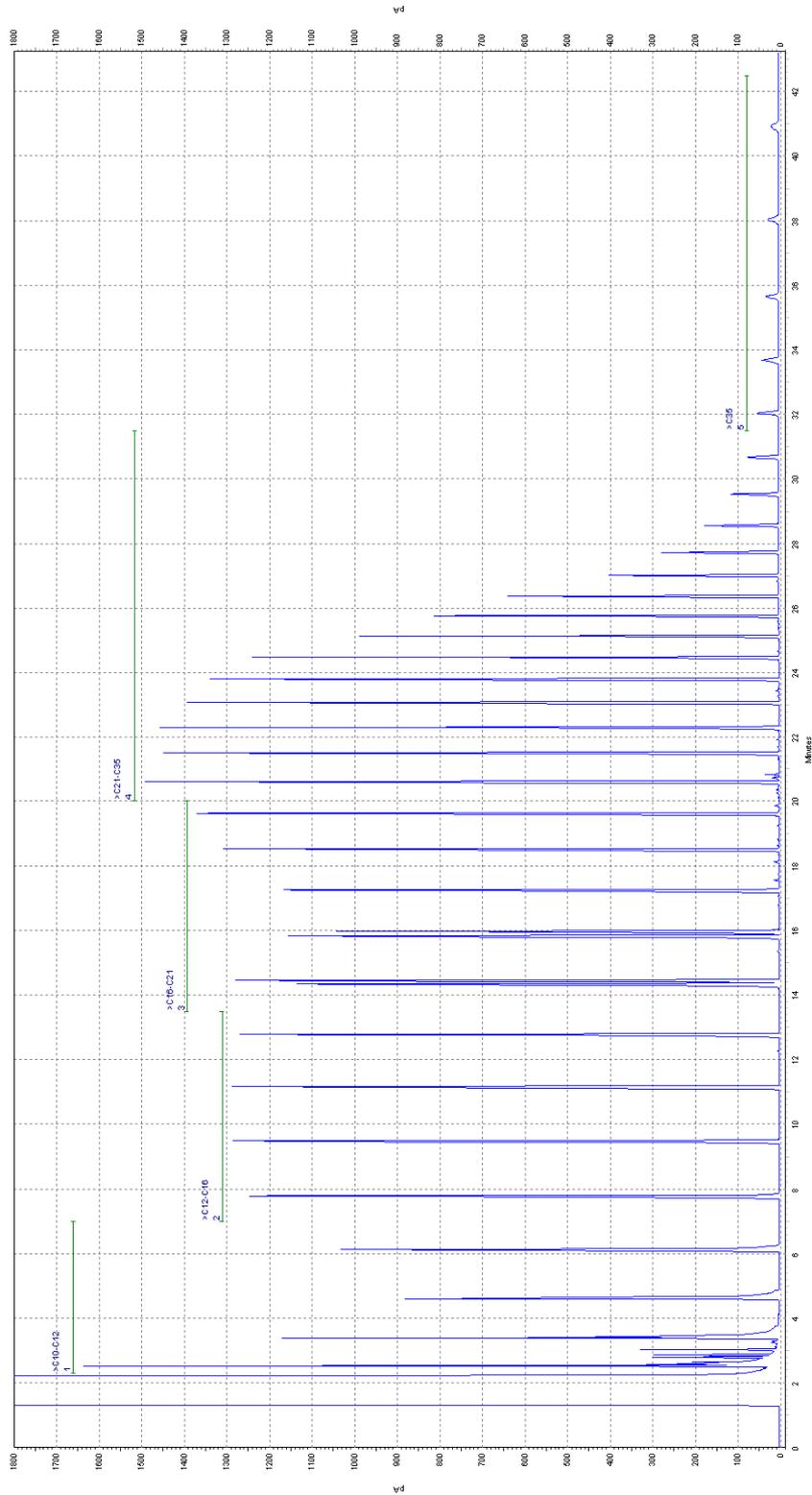
Tabla A: Patrón hidrocarburos alifáticos DRH-FTRPH-SET.

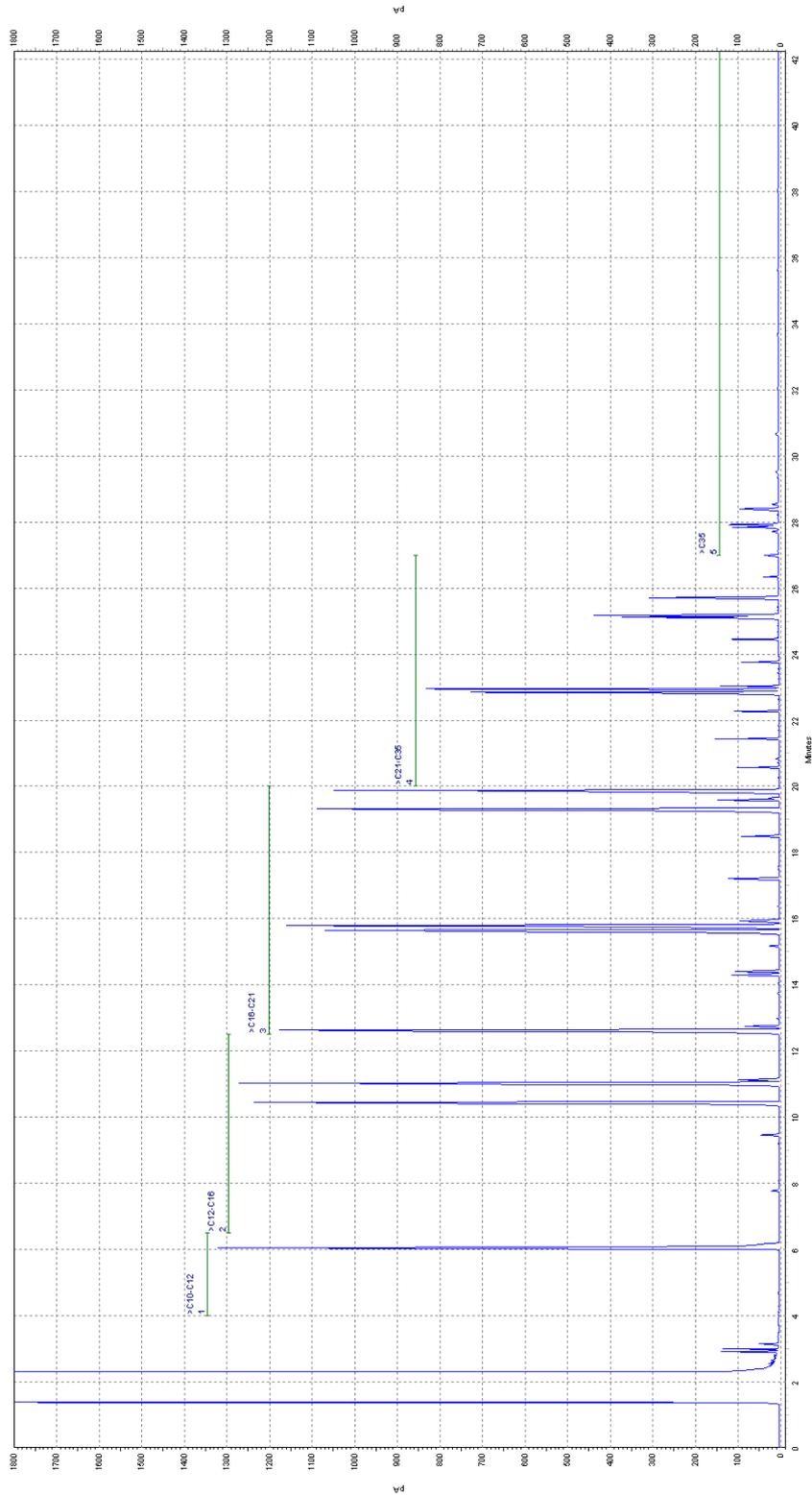
Hidrocarburo	# CAS	Concentración (mg L⁻¹)
Decano	124-18-5	497,6
Undecano	1120-21-4	495,0
Dodecano	112-40-3	499,8
Tridecano	629-50-5	497,0
Tetradecano	629-59-4	491,6
Pentadecano	629-62-9	496,7
Hexadecano	544-76-3	497,1
Heptadecano	629-78-7	496,2
Pristano	1921-70-6	495,8
Octadecano	593-45-3	500,4
Fitano	638-36-8	498,6
Nonadecano	629-92-5	496,2
Eicosano	112-95-8	499,1
Heneicosano	629-94-7	501,1
Docosano	629-97-0	495,8
Tricosano	638-67-5	495,3
Tetracosano	646-31-3	500,3
Pentacosano	629-99-2	499,0
Hexacosano	630-01-3	500,3
Heptacosano	593-49-7	500,6
Octacosano	630-02-4	499,5
Nonacosano	630-03-5	501,0
Triacotano	638-68-6	498,6
Hentriacotano	630-04-6	496,6
Dotriacotano	544-85-4	493,0
Tritriacotano	630-05-7	499,1
Tetrtriacotano	14167-59-0	499,4
Pentatriacotano	630-07-9	501,0
Hexatriacotano	630-06-8	494,1
Heptatriacotano	7194-84-5	501,2
Octatriacotano	7197-85-6	500,1
Nonatriacotano	7194-86-7	500,3
Tetracontano	4181-95-7	498,0

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	Edición: 0	
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Página: 21 de 26

Tabla B: PAH-Mix 9. Lote 80725CY.

Compuesto	CAS #	Concentración (µg mL⁻¹)
Naftaleno	91-20-3	99,8
Acenaftileno	208-96-8	98,0
Acenafteno	83-32-9	99,5
Fluoreno	86-73-7	99,0
Fenantreno	85-01-8	99,0
Antraceno	120-12-7	99,5
Fluoranteno	206-44-0	99,5
Pireno	129-00-0	99,5
Benzo (a) antraceno [B(a)A]	56-55-3	99,0
Criseno	218-01-9	99,0
Benzo (b) fluoranteno [B(b)F]	205-99-2	99,5
Benzo (k) fluoranteno [B(b)F]	207-08-9	99,0
Benzo (a) pireno [B(a)P]	50-32-8	98,5
Indeno (123 cd) pireno [InPy]	193-39-5	99,0
Dibenzo (ah) antraceno [DBA]	53-70-3	99,0
Benzo (ghi) perileno [B(ghi)Pe]	191-24-2	99,5

ANEXO II**Figura A:** Cromatograma disolución de hidrocarburos alifáticos de $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

TIPO PROCEDIMIENTO**Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos
y aromáticos en muestras de agua subterránea****Figura B: Cromatograma disolución de hidrocarburos aromáticos de 60 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.**

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	Edición: 0	
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Página: 24 de 26

ANEXO III

Tabla C: Validación de la metodología para el análisis de los rangos de hidrocarburos alifáticos.

Hidrocarburos alifáticos	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)	Linealidad (µg mL ⁻¹)	Precisión intermedia (5 µg mL ⁻¹)	Precisión intermedia (30 µg mL ⁻¹)	Repetibilidad
>C ₁₀ - C ₁₂	2	5	20 – 800	8%	3%	2%
>C ₁₂ - C ₁₆	1	3	40 – 1600	9%	3%	1%
>C ₁₆ - C ₂₁	3	9	70 – 2800	10%	3%	1%
>C ₂₁ - C ₃₅	5	18	140 – 5600	5%	3%	1%
>C ₃₅	2	8	50 – 2000	5%	3%	1%

Tabla D: Validación de la metodología para el análisis de los rangos de hidrocarburos alifáticos.

Hidrocarburos aromáticos	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)	Linealidad (µg mL ⁻¹)	Precisión intermedia (1 µg mL ⁻¹)	Precisión intermedia (20 µg mL ⁻¹)	Repetibilidad
>C ₁₀ - C ₁₂	0,3	1	1 – 100	6%	5%	5%
>C ₁₂ - C ₁₆	1	2	2 – 200	5%	5%	6%
>C ₁₆ - C ₂₁	1	4	5 – 500	12%	4%	5%
>C ₂₁ - C ₃₅	1	5	5 – 500	9%	5%	5%
>C ₃₅	2	6	3 - 300	13%	5%	6%

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0

ANEXO IV

Tabla E: Análisis del material de referencia PE-1619.

Rango Hidrocarburos	Concentración certificada (mg L⁻¹)	Concentración medida (mg L⁻¹)	Limites aceptados (mg L⁻¹)	Error relativo (%)
Alifáticos				
>C ₁₀ - C ₁₂	7,93 ± 1,45	5,3 ± 0,8	3,17 – 12,7	7
>C ₁₂ - C ₁₆	15,2 ± 2,97	11,9 ± 2,3	6,08 – 24,3	14
>C ₁₆ - C ₂₁	10,2 ± 2,09	7,6 ± 1,5	4,08 – 16,3	9
>C ₂₁ - C ₃₅	4,00 ± 0,553	3,4 ± 0,4	0,40 – 9,40	3
Aromáticos				
>EC ₁₀ - EC ₁₂	8,31 ± 1,88	3,8 ± 1,4	3,32 – 13,3	54
>EC ₁₂ - EC ₁₆	15,3 ± 2,38	7,4 ± 2,1	6,12 – 24,5	51
>EC ₁₆ - EC ₂₁	10,3 ± 2,04	8,4 ± 2,0	4,12 – 16,5	18
>EC ₂₁ - EC ₃₅	6,69 ± 0,697	1,5 ± 0,1	2,68 – 10,7	77

Tabla F: Análisis del material de referencia PE-1799.

Rango Hidrocarburos	Concentración certificada (mg L⁻¹)	Concentración medida (mg L⁻¹)	Limites aceptados (mg L⁻¹)	Error relativo (%)
Alifáticos				
>C ₁₀ - C ₁₂	0,450 ± 0,0379	0,5 ± 0,03	0,180 – 0,720	2
>C ₁₂ - C ₁₆	1,82 ± 0,0979	1,5 ± 0,3	0,728 – 2,91	16
>C ₁₆ - C ₂₁	1,21 ± 0,0931	1,5 ± 0,1	0,484 – 1,94	24
>C ₂₁ - C ₃₅	0,300 ± 0,0703	0,7 ± 0,1	0,120 – 0,480	57
Aromáticos				
>EC ₁₀ - EC ₁₂	0,580 ± 0,0619	0,4 ± 0,3	0,232 – 0,928	43
>EC ₁₂ - EC ₁₆	1,83 ± 0,178	1,2 ± 0,2	0,732 – 2,93	35
>EC ₁₆ - EC ₂₁	0,920 ± 0,0811	0,9 ± 0,5	0,368 – 1,47	2
>EC ₂₁ - EC ₃₅	0,250 ± 0,00739	0,5 ± 0,1	0,10 – 0,40	50

 Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DIVISIÓN DE QUÍMICA (DQ)	Código: QM-PT-TC-09
	TIPO PROCEDIMIENTO Determinación de fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de agua subterránea	Edición: 0

ANEXO IV

Tabla G: Evaluación de la incertidumbre asociada.

Rango Hidrocarburos	$u(Area)$	$u(V_f)$	$u(V_s)$	$u(FC)$	$u(Rec)$	u_c (%)	U_{exp} (%)
Alifáticos							
>C ₁₀ - C ₁₂	5,65 x 10 ⁻⁷	6,02 x 10 ⁻²	6,02 x 10 ⁻²	7,68 x 10 ⁻²	9,01 x 10 ⁻²	13	23
>C ₁₂ - C ₁₆	1,52 x 10 ⁻⁷	5,65 x 10 ⁻³	6,02 x 10 ⁻²	7,38 x 10 ⁻²	6,63 x 10 ⁻²	12	23
>C ₁₆ - C ₂₁	1,57 x 10 ⁻⁷	5,65 x 10 ⁻³	6,02 x 10 ⁻²	4,94 x 10 ⁻²	7,36 x 10 ⁻²	11	21
>C ₂₁ - C ₃₅	4,39 x 10 ⁻⁸	5,65 x 10 ⁻³	6,02 x 10 ⁻²	5,08 x 10 ⁻²	3,60 x 10 ⁻²	9	18
>C ₃₅	2,81 x 10 ⁻⁷	5,65 x 10 ⁻³	6,02 x 10 ⁻²	2,49 x 10 ⁻²	-	7	13
Aromáticos							
>EC ₁₀ - EC ₁₂	1,00 x 10 ⁻⁶	5,65 x 10 ⁻³	6,02 x 10 ⁻²	2,74 x 10 ⁻²	7,64 x 10 ⁻²	10	20
>EC ₁₂ - EC ₁₆	1,00 x 10 ⁻⁶	5,65 x 10 ⁻³	6,02 x 10 ⁻²	3,19 x 10 ⁻²	5,89 x 10 ⁻²	9	18
>EC ₁₆ - EC ₂₁	2,54 x 10 ⁻⁷	5,65 x 10 ⁻³	6,02 x 10 ⁻²	3,11 x 10 ⁻²	6,51 x 10 ⁻²	10	19
>EC ₂₁ - EC ₃₅	2,39 x 10 ⁻⁷	5,65 x 10 ⁻³	6,02 x 10 ⁻²	2,59 x 10 ⁻²	2,86 x 10 ⁻²	7	14
>EC ₃₅	7,40 x 10 ⁻⁷	5,65 x 10 ⁻³	6,02 x 10 ⁻²	1,00 x 10 ⁻¹	-	12	23