

Estudio sobre las
Incertidumbres Asociadas
al Método de Determinación
de PAC's Seleccionados en
Muestras de Aire Ambiente

A. I. Barrado

S. García

R. M. Pérez



Estudio sobre las
Incertidumbres Asociadas al
Método de Determinación de
PAC's Seleccionados en
Muestras de Aire Ambiente

A. I. Barrado
S. García
R. M. Pérez

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://www.060.es>

Depósito Legal: M -26385-2011

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 721-13-030-5

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S54

DATA COVARIANCES; POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS;
AIR POLLUTION MONITORING; ENVIRONMENTAL MEASUREMENTS;
FLUORESCENCE

**Estudio sobre las Incertidumbres Asociadas al Método de Determinación de PAC's
Seleccionados en Muestras de Aire Ambiente**

Barrado, A. I.; García, S.; Pérez, R. M.
25 pp. 7 ref. 10 tablas

Resumen:

En este trabajo se presenta una evaluación de la incertidumbre asociada a la medición analítica de dieciocho compuestos aromáticos policíclicos (PAC) en el aire ambiente mediante cromatografía líquida con detección por fluorescencia (HPLC / FD). El estudio se centró en el análisis de las fracciones particuladas PM10, PM2.5 y las fracciones de fase gaseosa. La incertidumbre analítica fue estimada para once hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), cuatro hidrocarburos aromáticos (nitroPAHs) y dos hidroxihidrocarburos aromáticos policíclicos (OH-PAHs) con base en la determinación analítica, análisis de material de referencia y etapa de extracción.

Las principales contribuciones que se alcanzaron fueron del orden de 15-30% y procedían de proceso de extracción de muestras ambientales reales, siendo más altas para los nitro-PAHs (20-30%). Se presentan también el rango y la concentración media de las concentraciones de PAC medidos en fase gaseosa y fracciones de partículas PM10/PM2.5 durante todo un año. Las concentraciones de OH-PAHs fueron aproximadamente 2-4 órdenes de magnitud menores que las de sus precursores PAHs y comparables a lo escasamente encontrado en la bibliografía.

**An Evaluation of Uncertainty Associated to Analytical Measurements of Selected Polycyclic
Aromatic Compounds in Ambient Air**

Barrado, A. I.; García, S.; Pérez, R. M.
25 pp. 7 ref. 10 tables

Abstract:

This paper presents an evaluation of uncertainty associated to analytical measurement of eighteen polycyclic aromatic compounds (PACs) in ambient air by liquid chromatography with fluorescence detection (HPLC/FD). The study was focused on analyses of PM10, PM2.5 and gas phase fractions. Main analytical uncertainty was estimated for eleven polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), four nitropolycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) and two hydroxypolycyclic aromatic hydrocarbons (OH-PAHs) based on the analytical determination, reference material analysis and extraction step.

Main contributions reached 15-30% and came from extraction process of real ambient samples, being those for nitro-PAHs the highest (20-30%). Range and mean concentration of PAC mass concentrations measured in gas phase and PM10/PM2.5 particle fractions during a full year are also presented. Concentrations of OH-PAHs were about 2-4 orders of magnitude lower than their parent PAHs and comparable to those sparsely reported in literature.

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 1.1 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO..... | 4 |
| 1.2 ANÁLISIS DEL MATERIAL DE REFERENCIA..... | 4 |
| 1.3 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA..... | 5 |
| 2. EVALUACIÓN DE LAS COMPONENTES DE INCERTIDUMBRE | 6 |
| 2.1 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO..... | 6 |
| 2.1.1 Incertidumbre asociada a la disolución preparada del patrón de calibrado (u^2_{Cpat}) | 6 |
| 2.1.1.1 Incertidumbre de la disolución original (u^2_{Cstock})..... | 7 |
| 2.1.1.2 Incertidumbre en la dilución de la disolución original (u^2_F) | 7 |
| 2.1.2 Incertidumbre asociada a la estimación de la concentración aplicando la recta de calibrado ($u^2_{Xproceso}$)..... | 11 |
| 2.1.2.1 Incertidumbre asociada al tipo de señal (u^2_y) | 12 |
| 2.1.2.2 Incertidumbre asociada a la ordenada en el origen (u^2_b) y la pendiente (u^2_m) | 12 |
| 2.2 ANÁLISIS DE MATERIAL DE REFERENCIA | 16 |
| 2.3 ETAPA DE TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE AIRE..... | 19 |
| 3. CONCLUSIONES | 25 |

ESTUDIO SOBRE LAS INCERTIDUMBRES ASOCIADAS AL METODO DE DETERMINACIÓN DE PAC's SELECCIONADOS EN MUESTRAS DE AIRE AMBIENTE

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presenta un estudio sobre la evaluación de las principales contribuciones de incertidumbre asociadas al método de determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) y algunos de sus derivados por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con detección de fluorescencia en muestras de aire ambiente en una zona semi-urbana del área de Madrid.

El principal objetivo fue proporcionar una medida de las dispersiones de los valores de concentración medidos y por tanto de la fiabilidad de dichos resultados. Este capítulo se divide en una breve introducción en la que se describen las principales contribuciones de incertidumbre asociadas a la metodología analítica, una estimación matemática de dichas componentes de incertidumbre, y por último, un apartado donde se realizó un cálculo global de incertidumbres y distribución de los compuestos de interés según su volatilidad en las principales contribuciones medidas.

El objetivo de las medidas fue estudiar la dispersión de los resultados obtenidos tras la determinación de PAH's y derivados seleccionados en muestras de aire ambiente. El método es aplicable a 13 hidrocarburos aromáticos policíclicos, 5 nitro-derivados y 2 hidroxilados con niveles comprendidos entre 5 ng.mL^{-1} y 50 ng.mL^{-1} . Las componentes de incertidumbre básicamente tienen su origen en:

1. Análisis cromatográfico (proceso de calibrado)
2. Análisis de material de referencia (proceso de validación método)
3. Tratamiento de la muestra (proceso de extracción)

La Figura 1.1 incluye un esquema con las principales contribuciones de incertidumbre que se han considerado de interés en el presente informe. El cálculo correspondiente se ha realizado en base a las recomendaciones dadas por la Guía Eurachem/Citac (EURACHEM/CITAC, 2000) y ENAC (ENAC.LC/02, 1998) y a los

cálculos previamente desarrollados en nuestro laboratorio (García-Alonso et al., 2001, 2002; S. García-Alonso, 2008).

CONTRIBUCIONES INCERTIDUMBRE

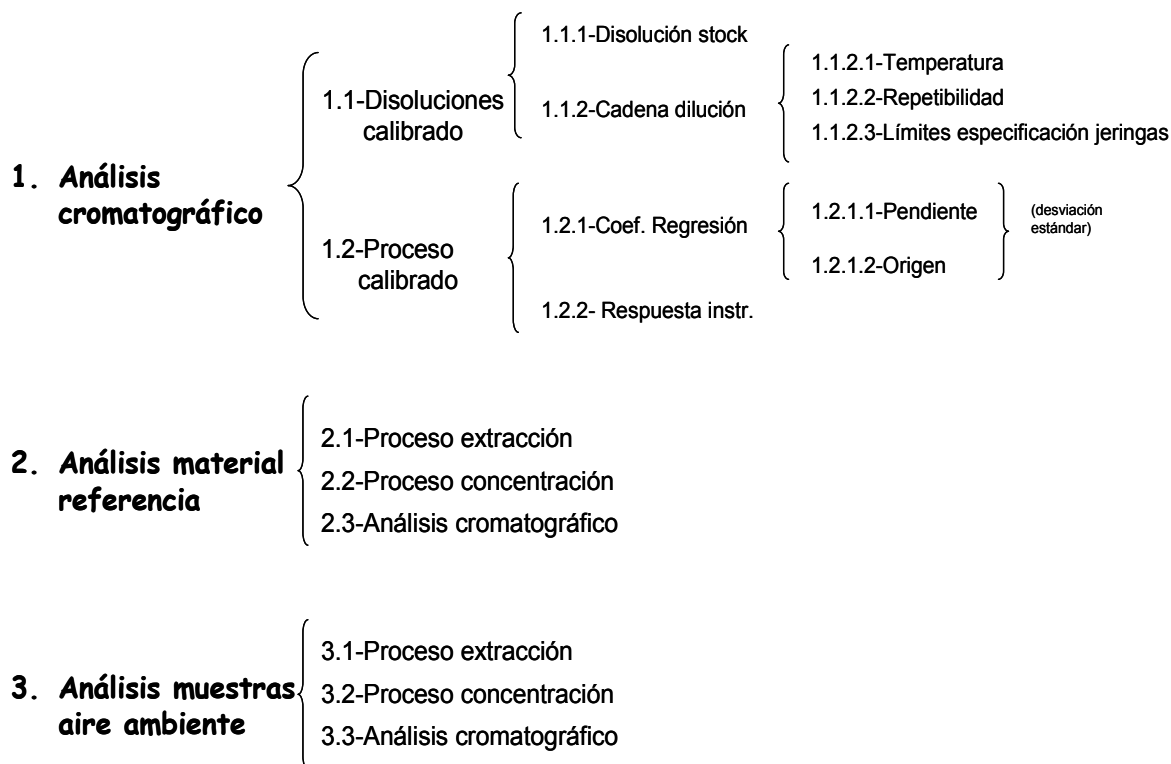


Figura 1. 1. Principales contribuciones de incertidumbre estudiadas en la metodología de análisis de muestras contaminadas por PAH's.

1.1 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

La incertidumbre asociada se estudió tras el análisis de 5 disoluciones de calibrado con concentraciones de los PACs seleccionados según se indica a continuación. Cada una de estas disoluciones se preparó por cuadruplicado.

1.2 ANÁLISIS DEL MATERIAL DE REFERENCIA

Se emplearon los siguientes materiales de referencia:

- SRM 1975: Extracto de partículas diésel. Incluye valores de concentración de referencia para 18 isómeros nitro PACs. Standard Reference Material Diesel Particulate Extract.

- SRM 2579: Material particulado diesel/matrices similares. Standard Reference Material Diesel Particulate Matter (Industrial Forklift)
- SRM 1649: Material particulado procedente de una zona urbana. Standard Reference Material Diesel Particulate Matter (Urban dust)

Las condiciones de tratamiento y análisis fueron las mismas que las aplicadas durante el análisis de las muestras de aire ambiente de interés en este trabajo.

El cálculo de incertidumbres asociadas se realizó considerando la contribución asociada a la preparación del propio material de referencia, que viene suministrada por el proveedor, y aquella evaluada tras el análisis de un número de alícuotas de dicho material en el laboratorio. El valor del rendimiento de extracción así deducido tiene contribuciones principalmente del propio proceso de extracción del material de referencia, de posibles pérdidas por evaporación, por ejemplo durante la etapa de concentración, y de la medida cromatográfica.

A efectos de verificar la trazabilidad de los resultados obtenidos, lo más adecuado es que las muestras de rutina sean similares, utilizado en cuanto a niveles de concentración y tipo de matriz con el material de referencia. Debido a ello, el material que mejor se ajustaba en este estudio fue el SRM1649, procedente de un ambiente típicamente urbano. No obstante, se ha considerado de interés el estudio de matrices más complejas como los SRM1975 y SRM2975 por proceder de matrices diésel, con mayor dificultad para la extracción analítica de estos compuestos (Piñeiro et al, 2002) y que deben afectar incrementando la variabilidad de los resultados obtenidos.

1.3 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

Finalmente, se procedió a la estimación de incertidumbres asociadas al análisis de muestras reales de aire ambiente. Concretamente, se cuartearon muestras de un cartucho de espuma de poliuretano, un filtro cargado con partículas $PM_{2.5}$ y otro cargado con partículas PM_{10} . Cada uno de los cuarteos se analizó como muestras individuales.

Considerando una contribución de tipo A y estimando la componente de incertidumbre a partir de la desviación típica relativa se llevó a cabo el estudio de incertidumbres. Análogamente al análisis del material de referencia, el valor así deducido

incluía la componente del proceso de extracción de la muestra contaminada, etapa de concentración y medida cromatográfica.

2. EVALUACIÓN DE LAS COMPONENTES DE INCERTIDUMBRE

2.1 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

La determinación de la concentración se llevó a cabo mediante el empleo de una recta de regresión:

$$y = mx + b$$

Donde:

- x es la concentración de la disolución de PAH's de interés
- $m - b$, son los coeficientes de la pendiente y ordenada en el origen, respectivamente, para la recta de calibrado

Por tanto, la concentración del PAH en estudio se obtiene según:

$$x = \frac{y - b}{m}$$

Y la incertidumbre de la concentración (u_x) tiene las contribuciones:

- debida a la preparación de los patrones empleados,
- debida al proceso de calibración y ajuste de la recta de calibrado.

Las dos últimas contribuciones están relacionadas en la incertidumbre del proceso de medida y , por tanto, con las de la señal, ordenada y pendiente (u_y , u_b y u_m). Estas contribuciones se engloban en la siguiente ecuación como $u^2_{x\text{proceso}}$:

$$u_x = \sqrt{u^2_{C\text{pat}} + u^2_{x\text{proceso}}}, \text{ es decir:}$$

$$u^2_{\text{analcrom}} = \frac{u^2_x}{x^2} = \frac{u^2_{C\text{pat}}}{C^2_{\text{pat}}} + \frac{u^2_{C_x}}{C_x^2}$$

2.1.1 Incertidumbre asociada a la disolución preparada del patrón de calibrado ($u^2_{C\text{pat}}$)

La disolución patrón se preparó a partir de una disolución patrón inicial con una determinada incertidumbre de concentración y las diluciones sucesivas aportaron otra

incertidumbre. Por tanto, hay que considerar la incertidumbre de preparación y la de la disolución original:

$$C_{\text{pat}} = C_{\text{stock}} \cdot \frac{V_o}{V_f} = \frac{C_{\text{stock}}}{F}$$

Donde:

- C_{stock} , es la concentración de la disolución de partida en la preparación de patrones
- F , es el factor de dilución y que viene dado por el cociente entre el volumen final y el volumen inicial de dicha dilución (V_f/V_o).

La incertidumbre asociada según la ley de propagación de incertidumbres será:

$$\frac{u^2_{C_{\text{pat}}}}{C^2_{\text{pat}}} = \frac{u^2_{C_{\text{stock}}}}{C^2_{\text{stock}}} + \frac{u^2_F}{F^2}$$

En relación a la etapa de preparación de los patrones de calibrado, la incertidumbre asociada a la preparación de la disolución patrón original y a la cadena de dilución fueron consideradas como las principales contribuciones.

2.1.1.1 Incertidumbre de la disolución original ($u^2_{C_{\text{stock}}}$)

La incertidumbre asociada a la preparación de esta disolución de partida, en concentración $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$, fue suministrada por la casa comercial responsable de su certificación, como $\pm 1\%$ (PAH Mix 9, OHPAH, NPAHs, Dr. Ehrenstörfer, $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$):

$$\frac{u^2_{C_{\text{stock}}}}{C^2_{\text{stock}}} = \left(\frac{0.2}{10} \right)^2 = 0.0004$$

2.1.1.2 Incertidumbre en la dilución de la disolución original (u^2_F)

Las tres principales fuentes de incertidumbre en la cadena de dilución son:

- La temperatura
- Los límites de especificación de las jeringas utilizadas ($u^2_{\text{especificación}}$)
- La repetibilidad ($u^2_{\text{repetibilidad}}$)

A –Temperatura

Durante las diluciones, la temperatura será esencialmente constante, de modo que se considera que sus efectos se anulan en cada paso de dilución; esto es, el factor de dilución no variará con la temperatura. Respecto a las contribuciones debidas a la repetibilidad y la variación en los límites de especificación, deben ser determinadas y combinadas para cada tipo de jeringa utilizada.

B – Límites de especificación

Las desviaciones típicas se obtuvieron considerando una distribución rectangular a partir de la especificación de precisión del fabricante (± 0.01):

$$u^2_{\text{especificación}} = \left(\frac{0.01}{\sqrt{3}} \right)^2 = (0.0058)^2$$

C - Repetibilidad

La mayor fuente de incertidumbre en la etapa de dilución proviene básicamente de la repetibilidad de las jeringas utilizadas y para su cálculo ($u^2_{\text{repetibilidad}}$), se empleó el valor de la desviación estándar ($S_{\text{repetibilidad}}$) deducida a partir de 6 repeticiones de pesada y utilizando las cuatro jeringas empleadas en la preparación de patrones (Tabla 1.1):

$$U_{\text{repetibilidad}} = w \cdot \frac{S_{\text{repetibilidad}}}{\sqrt{n}}, \text{ siendo}$$

- $S_{\text{repetibilidad}}$, la desviación estándar debida al proceso de repetibilidad de pesada.
- n , nº de medidas experimentales
- w , factor de corrección de la desviación estándar muestral (Tabla 1.2), que permite la estimación de la desviación estándar poblacional cuando el número de medidas es muy pequeño ($n < 10$)

Tabla 1. 1. Parámetros de incertidumbre asociada al uso de las cuatro jeringas utilizadas en la preparación de patrones

| Capacidad jeringa (µL) | desv. Típica (g) | $U_{\text{repetibilidad}} (w \cdot s / \sqrt{n})$ | U^2_{balanza} | $U^2_{\text{especificación}}$ | u^2_v | $(u_{vi}/V_i)^2$ |
|------------------------|------------------|---|------------------------|-------------------------------|----------|------------------|
| 50 | 0.17 | 9.1E-02 | 1.04E-09 | 3.36E-05 | 8.31E-03 | 3.33E-06 |
| 250 | 0.91 | 4.8E-01 | 1.04E-09 | 3.36E-05 | 2.30E-01 | 3.69E-06 |
| 500 | 1.3 | 6.8E-01 | 1.04E-09 | 3.36E-05 | 4.62E-01 | 1.85E-06 |
| 1000 | 2.2 | 1.2 | 1.04E-09 | 3.36E-05 | 1.39 | 1.39E-06 |

Tabla 1. 2. Valores del factor de corrección de la desviación estándar muestral

| Nº medidas (n) | Factor corrección (w) |
|-------------------|--------------------------|
| 2 | 7.0 |
| 3 | 2.3 |
| 4 | 1.7 |
| 5 | 1.4 |
| 6 | 1.3 |
| 7 | 1.3 |
| 8 | 1.2 |
| 9 | 1.2 |

Por otra parte, las seis medidas realizadas por pesada implican considerar también la incertidumbre asociada a la balanza utilizada. Y para calcular dicha contribución (u^2_{balanza}) debe incluirse las componentes debidas a la calibración, resolución y deriva entre calibraciones. Como no fue posible obtener el correspondiente certificado de calibración, la contribución de incertidumbres asociadas a las pesadas con la balanza se estimó a partir del valor de resolución (0.00005) y de deriva (± 0.00005). Así, conociendo el intervalo máximo de variación y considerando una distribución rectangular en la que el valor de la incertidumbre vendrá dado por:

$$\frac{(a/2)}{\sqrt{3}}, \text{ de donde:}$$

$$u^2_{\text{balanza}} = u^2_{\text{resolución}} + u^2_{\text{deriva}} = \frac{(a/2)^2}{3} + \frac{(b/2)^2}{3}$$

Siendo “a” el intervalo del valor de resolución de la balanza y “b” el intervalo de deriva entre calibraciones. Realizando las operaciones correspondientes:

$$u^2_{\text{balanza}} = \frac{(0.000025)^2}{3} + \frac{(0.00005)^2}{3} = 10^{-9}$$

En total, se consideró por tanto:

$$u^2_v = u^2_{\text{balanza}} + u^2_{\text{repetibilidad}} + u^2_{\text{especificación}}$$

y cuyos resultados se recogen en la Tabla 1.1.

Además, para obtener las incertidumbres de cada paso de dilución, se aplicó un factor obtenido a partir de los volúmenes de las jeringas utilizadas. Es decir, en cada paso de dilución existe una incertidumbre asociada a los volúmenes iniciales y finales según:

$$F = \frac{V_f}{V_o}$$

Donde:

- V_f es el volumen final de dilución
- V_o es el volumen inicial
- F es el factor de dilución.

Por ejemplo, para una dilución 1:10, el factor es:

$$F_{10} = \frac{V_{500}}{V_{50}} = 10$$

Y la incertidumbre asociada está dada por:

$$\left(\frac{u_{F_{10}}}{F_{10}}\right)^2 = \left(\frac{u_{V_{500}}}{500}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{50}}}{50}\right)^2$$

A partir de la Tabla 1.1, puede calcularse el valor de esta componente:

$$\left(\frac{u_{F_{10}}}{F_{10}}\right)^2 = \left(\frac{0.68}{500}\right)^2 + \left(\frac{0.0925}{50}\right)^2 = 5.29 \cdot 10^{-6}$$

$$u^2_{F_{10}} = 5.29 \cdot 10^{-4}$$

Cuando sean necesarias 2 diluciones consecutivas, por ejemplo para una dilución 1:100, la concentración final del analito vendrá dada por:

$$C = \frac{C_{stock}}{F_{10} \cdot F_{10}}$$

Y la incertidumbre como:

$$\left(\frac{u_{C_{pat}}}{C_{pat}}\right)^2 = \left(\frac{u_{C_{stock}}}{C_{stock}}\right)^2 + \left(\frac{u_{F_{10}}}{F_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u_{F_{10}}}{F_{10}}\right)^2$$

La Tabla 1.3 recopila los resultados correspondientes a los parámetros estimados para deducir la componente de incertidumbre asociada a la preparación de las cinco disoluciones de calibrado.

Tabla 1. 3. Parámetros utilizados para calcular las componentes de incertidumbre asociadas a la preparación de patrones de los compuestos de interés.

| Disolución | Conc (ng mL ⁻¹) | conc pat a diluir (ng mL ⁻¹) | Vo | Vf | (u _F /F) ² | (u _{Cpat} /C _{pat}) ² |
|------------|--------------------------------|--|-----|------|----------------------------------|---|
| 1 | 10 | D 1:100 (10000) | 50 | 500 | 1,55E-05 | 4,00E-04 |
| 2 | 25 | D 1:100 (10000) | 250 | 1000 | 1,54E-05 | 4,00E-04 |
| 3 | 50 | D 1:10 (10000) | 50 | 1000 | 9,89E-06 | 4,00E-04 |
| 4 | 100 | D 1:10 (10000) | 50 | 500 | 1,04E-05 | 4,00E-04 |
| 5 | 250 | D 1:10 (10000) | 250 | 1000 | 1,03E-05 | 4,00E-04 |

Como puede apreciarse, la contribución más importante provino de la preparación de la disolución patrón original, así la incertidumbre asociada con cada concentración de patrón ($u_{C_{std}}/C_{std}$) fue estimado como 0.02 y fue usado para todas las disoluciones patrón en el intervalo de concentración estudiada.

2.1.2 Incertidumbre asociada a la estimación de la concentración aplicando la recta de calibrado ($u^2_{x_{proceso}}$)

Partiendo de la expresión de la concentración en función de los parámetros característicos de la recta de calibrado:

$$C_x = \frac{y - b}{m}$$

Es decir, la etapa de calibración tiene contribuciones de los coeficientes de regresión, y que fueron evaluadas a partir de la desviación estándar de la pendiente y la ordenada en el origen tras el análisis de una serie de cuatro niveles de concentración independientemente preparados y analizados durante un periodo de 3 meses (en total, cuatro puntos de cada nivel de concentración).

La incertidumbre asociada vendrá dada por:

$$u_{Cx}^2 = \frac{u_y^2}{m^2} + \frac{u_b^2}{m^2} + u_m^2 \cdot \frac{(y-b)^2}{m^4}$$
$$\frac{u_{Cx}^2}{Cx^2} = \frac{u_y^2}{(y-b)^2} + \frac{u_b^2}{(y-b)^2} + \frac{u_m^2}{m^2}$$

Donde y es el valor promedio de la respuesta analítica de las cinco alícuotas de disolución patrón, u_y es la incertidumbre ($w \cdot s_y / \sqrt{n}$) y aplicando la regresión lineal por mínimos cuadrados, b es la ordenada en el origen, u_b es la incertidumbre deducida de la desviación estándar (s_b), m es la pendiente y u_m es la incertidumbre deducida de (s_m).

2.1.2.1 Incertidumbre asociada al tipo de señal (u_y^2)

Según el proceso establecido, tiene una contribución de tipo A por la repetición del análisis e incluye las debidas a la propia muestra o proceso de tratamiento y repetibilidad del equipo. Viene dada, por tanto, por la ecuación:

$$u_y^2 = \left(w \frac{s_y}{\sqrt{n}} \right)^2$$

La repetibilidad de la respuesta analítica fue estimada a partir de los análisis de cinco alícuotas de una disolución patrón de 25 ng.mL⁻¹ para los PAH's y NPAH's (excepto para el 3-nitrofluoranteno para el que, dado su bajo factor de respuesta se empleó una disolución de 50 ng.mL⁻¹) y 10 ng.mL⁻¹ para los OHPAH's. Se calculó el correspondiente valor de desviación estándar a partir de las lecturas directas de la señal cromatográfica (s_y) y los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 1.4.

2.1.2.2 Incertidumbre asociada a la ordenada en el origen (u_b^2) y la pendiente (u_m^2)

Proviene de las diferencias obtenidas en la calibración del equipo que son producidas por:

- Variación en la preparación de patrones
- Variación de la respuesta de la señal

- Ligeras desviaciones de la linealidad del equipo

Se pueden obtener a partir de los valores de s_b y s_m deducidas en la recta de calibrado y considerando una contribución de tipo A, de donde u_b y u_m vienen dados por:

$$u_b^2 = \left(w \frac{s_b}{\sqrt{n}} \right)^2 \quad u_m^2 = \left(w \frac{s_m}{\sqrt{n}} \right)^2 \text{ siendo "n" el nº de puntos de la recta.}$$

Tabla 1. 4. Parámetros de incertidumbre y estadísticos asignados al proceso de medida cromatográfico

| | y | (s_y/y) | u_y^2 |
|---------------|-------------------------------|-------------|----------|
| PAHs | 25 ng..mL⁻¹ | | |
| Ace | 12 | 8.33E-02 | 2.72E-03 |
| F | 57 | 7.26E-02 | 2.07E-03 |
| Ph | 42 | 3.24E-02 | 4.12E-04 |
| An | 33 | 5.59E-02 | 1.22E-03 |
| Fl | 16 | 3.00E-02 | 3.53E-04 |
| Pyr | 16 | 5.06E-02 | 1.00E-03 |
| BaAn | 44 | 5.00E-02 | 9.80E-04 |
| Cry | 63 | 3.46E-02 | 4.69E-04 |
| BbFl | 20 | 3.36E-02 | 4.43E-04 |
| BkFl | 126 | 3.62E-02 | 5.14E-04 |
| BaP | 53 | 6.64E-02 | 1.73E-03 |
| DBA | 30 | 1.74E-02 | 1.19E-04 |
| BghiP | 27 | 4.48E-02 | 7.87E-04 |
| OHPAHs | 10 ng..mL⁻¹ | | |
| OH-Ph | 44 | 3.11E-02 | 7.05E-04 |
| OH-Pyr | 46 | 9.35E-02 | 6.30E-03 |
| NPAHs | 50 ng..mL⁻¹ | | |
| NNa | 23 | 3.67E-01 | 5.28E-02 |
| 3-NPh | 37 | 3.19E-01 | 3.99E-02 |
| 9-NPh | 14 | 3.66E-01 | 5.25E-02 |
| NPyr | 41 | 4.34E-01 | 7.38E-02 |
| 3-NFl | 8.1 | 1.42E-01 | 7.90E-03 |

Los parámetros estadísticos deducidos para cada recta de calibrado de los PAC's investigados se dan en la Tabla 1.5.

Tabla 1. 5. Parámetros estadísticos de las rectas de regresión lineal utilizados para el cálculo de incertidumbres asociadas al proceso de calibrado.

| | b | m | S_b | S_m | u_b | u_m |
|----------------|-----------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <i>PAHs</i> | | | | | | |
| Ace | 9.10E-01 | 4.50E-01 | 9.03E-01 | 1.50E-02 | 6.15E-01 | 2.12E-02 |
| F | 2.42 | 2.17 | 3.53 | 6.14E-02 | 9.15E-01 | 1.77E-02 |
| Ph | 2.50 | 1.54 | 1.09 | 1.90E-02 | 2.74E-01 | 7.70E-03 |
| An | 1.86 | 1.23 | 1.47 | 2.55E-02 | 4.94E-01 | 1.30E-02 |
| Fl | 1.30 | 0.59 | 0.55 | 9.48E-03 | 2.63E-01 | 1.00E-02 |
| Pyr | 2.09 | 0.55 | 1.04 | 1.80E-02 | 3.10E-01 | 2.05E-02 |
| BaAn | 2.34 | 1.67 | 1.98 | 3.44E-02 | 5.29E-01 | 1.29E-02 |
| Cry | 5.50 | 2.29 | 2.82 | 4.90E-02 | 3.20E-01 | 1.34E-02 |
| BbFl | 1.64 | 0.75 | 6.89E-01 | 1.20E-02 | 2.64E-01 | 1.00E-02 |
| BkFl | 10.3 | 4.63 | 4.56 | 7.93E-02 | 2.78E-01 | 1.07E-02 |
| BaP | 4.51 | 1.97 | 3.38 | 5.88E-02 | 4.69E-01 | 1.87E-02 |
| DBA | 1.97 | 1.12 | 7.13E-01 | 1.24E-02 | 2.26E-01 | 6.90E-03 |
| BghiP | 2.71 | 9.93E-01 | 9.80E-01 | 1.70E-02 | 2.27E-01 | 1.07E-02 |
| <i>OHPAHs</i> | | | | | | |
| OH-Ph | 7.04E-01 | 4.32E+00 | 6.52E-01 | 2.36E-02 | 7.88E-01 | 4.64E-03 |
| OH-Pyr | -2.44E+00 | 5.08E+00 | 1.22E+00 | 4.41E-02 | -4.25E-01 | 7.38E-03 |
| <i>NPAHs</i> | | | | | | |
| 1,2-NNa | -1.70E+01 | 2.08E+00 | 6.50E+00 | 1.10E-01 | -3.25E-01 | 4.49E-02 |
| 3-NPh | -3.13E+00 | 1.57E+00 | 3.71E+00 | 6.32E-02 | 1.01E+00 | 3.43E-02 |
| 9-NPh | -2.20E+00 | 6.77E-01 | 3.21E+00 | 5.47E-02 | 1.24E+00 | 6.87E-02 |
| 1-NPyr | -1.05E+01 | 2.56E+00 | 7.15E+00 | 1.22E-01 | -5.80E-01 | 4.04E-02 |
| 3-NFl | 3.65E-01 | 1.24E-01 | 1.01E+00 | 1.72E-02 | 2.35E+00 | 1.18E-01 |

Para estimar (y-b) se aplicaron las lecturas de las áreas registradas en la deducción de los parámetros de incertidumbre asignados al proceso de medida (Tabla II.4). Los resultados finales de las distintas contribuciones de incertidumbre en el proceso de calibrado se incluyen en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Parámetros de incertidumbre asociados al proceso de calibrado del equipo cromatográfico en la determinación de PAH's

| | $u^2_y/(y-b)^2$ | $u^2_b/(y-b)^2$ | $u^2_m/(m)^2$ | $(u_{Cx})^2/C^2$ |
|----------------|-----------------|-----------------|---------------|------------------|
| <i>PAH's</i> | | | | |
| Ace | 2.21E-05 | 3.08E-03 | 2.22E-03 | 5.32E-03 |
| F | 6.95E-07 | 2.81E-04 | 6.70E-05 | 3.47E-04 |
| Ph | 2.64E-07 | 4.81E-05 | 2.50E-05 | 7.30E-05 |
| An | 1.26E-06 | 2.52E-04 | 1.13E-04 | 3.66E-04 |
| Fl | 1.63E-06 | 3.20E-04 | 2.84E-04 | 6.14E-04 |
| Pyr | 5.17E-06 | 4.97E-04 | 1.38E-03 | 1.88E-03 |
| BaAn | 5.65E-07 | 1.61E-04 | 6.00E-05 | 2.18E-04 |
| Cry | 1.42E-07 | 3.10E-05 | 3.40E-05 | 6.60E-05 |
| BbFl | 1.31E-06 | 2.07E-04 | 1.81E-04 | 3.77E-04 |
| BkFl | 3.84E-08 | 5.77E-06 | 5.00E-06 | 1.10E-05 |
| BaP | 7.36E-07 | 9.35E-05 | 9.00E-05 | 1.84E-04 |
| DBA | 1.51E-07 | 6.50E-05 | 3.90E-05 | 1.04E-04 |
| BghiP | 1.33E-06 | 8.73E-05 | 1.17E-04 | 2.02E-04 |
| <i>OHPAH's</i> | | | | |
| OH-Ph | 3.76E-07 | 3.31E-04 | 1.15E-06 | 3.33E-04 |
| OH-Pyr | 2.67E-06 | 7.67E-05 | 2.12E-06 | 8.15E-05 |
| <i>NPAH's</i> | | | | |
| 1,2-NNa | 3.30E-05 | 3.60E-05 | 2.53E-04 | 3.22E-04 |
| 3-NPh | 2.60E-05 | 3.49E-04 | 2.61E-04 | 6.36E-04 |
| 9-NPh | 1.82E-04 | 3.07E-03 | 5.58E-03 | 8.83E-03 |
| 1-NPyr | 2.80E-05 | 6.90E-05 | 1.35E-04 | 2.31E-04 |
| 3-NFl | 1.050E-04 | 7.53E-02 | 4.14E-02 | 4.91E-02 |

La contribución global procedente de la calibración al proceso total de determinación de PAH's incluye por tanto la contribución con origen en la preparación de las correspondientes disoluciones de calibrado (Tabla 1.7).

Tabla 1.7. Componentes de incertidumbre del proceso de calibrado en las medidas cromatográficas de los PACs de interés.

| | $(u_{C_{pat}})^2/C_{pat}^2$ | $(u_{C_x})^2/C_x^2$ | u_x^2/x^2 | u_x/x (%) |
|----------------|-----------------------------|---------------------|-------------|-------------|
| <i>PAHs</i> | | | | |
| Ace | 4.00E-04 | 5.32E-03 | 5.72E-03 | 7.6 |
| F | 4.00E-04 | 3.47E-04 | 7.47E-04 | 2.7 |
| Ph | 4.00E-04 | 7.30E-05 | 4.73E-04 | 2.2 |
| An | 4.00E-04 | 3.66E-04 | 7.66E-04 | 2.8 |
| Fl | 4.00E-04 | 6.14E-04 | 1.01E-03 | 3.2 |
| Pyr | 4.00E-04 | 1.88E-03 | 2.28E-03 | 4.8 |
| BaAn | 4.00E-04 | 2.18E-04 | 6.18E-04 | 2.5 |
| Cry | 4.00E-04 | 6.60E-05 | 4.66E-04 | 2.2 |
| BbFl | 4.00E-04 | 3.77E-04 | 7.77E-04 | 2.8 |
| BkFl | 4.00E-04 | 1.10E-05 | 4.11E-04 | 2.0 |
| BaP | 4.00E-04 | 1.84E-04 | 5.84E-04 | 2.4 |
| DBA | 4.00E-04 | 1.04E-04 | 5.04E-04 | 2.2 |
| BghiP | 4.00E-04 | 2.02E-04 | 6.02E-04 | 2.5 |
| <i>OHPAHs</i> | | | | |
| OH-Ph | 4.00E-04 | 3.33E-04 | 7.33E-04 | 2.7 |
| OH-Pyr | 4.00E-04 | 8.15E-05 | 4.82E-04 | 2.2 |
| <i>NPAHs</i> | | | | |
| 1,2-NNa | 4.00E-04 | 3.22E-04 | 7.22E-04 | 2.7 |
| 3-NPh | 4.00E-04 | 6.36E-04 | 1.04E-03 | 3.2 |
| 9-NPh | 4.00E-04 | 8.83E-03 | 9.23E-03 | 9.6 |
| 1-NPyr | 4.00E-04 | 2.31E-04 | 6.31E-04 | 2.5 |
| 3-NFl | 4.00E-04 | 4.92E-02 | 4.95E-02 | 22 |

A la vista de los resultados, destaca la contribución de incertidumbre del calibrado del 3-nitro fluoranteno, con un valor del 22%. Esto es debido a la baja sensibilidad que presenta este compuesto, con un valor de la pendiente correspondiente a la recta de calibrado muy bajo.

2.2 ANÁLISIS DE MATERIAL DE REFERENCIA

La incertidumbre asociada a asegurar que el método proporciona resultados trazables se calcula a partir del análisis de materiales de referencia. Los consiguientes componentes de error asociados incluyen la incertidumbre del propio material y los correspondientes a los análisis del material efectuados en el laboratorio (Maroto, 2002). En particular, el cálculo se basó en la utilización de la siguiente ecuación (Yenisoy et al, 2006):

$$u(R_m) = R_m \sqrt{\left(\frac{u_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{RM}}}{C_{RM}}\right)^2}$$

Siendo u_C la desviación estándar obtenida a partir de los ensayos de recuperación tras el análisis del material de referencia dividido por $n^{1/2}$, C es la concentración medida, $u_{C_{RM}}$ es la incertidumbre del material de referencia y C_{RM} es la concentración certificada del material de referencia. Asimismo, la recuperación promedio (R_m) se obtuvo a partir del cociente entre la concentración medida (C) y la correspondiente al material certificado (C_{RM}). Para determinar cuándo dicho factor de recuperación era significativamente diferente de 1, se aplicó un test de significación calculando el parámetro “ t ” como se indica:

$$t = \frac{|1 - R_m|}{u(R_m)}$$

Debido a la ausencia de materiales de referencia para los derivados hidroxilados en muestras de aire, los análisis solo pudieron llevarse a cabo para validar mayoritariamente los datos de PAH's y en algunos casos de ciertos nitro-derivados. La Tabla 1.8 recopila los resultados obtenidos.

Tabla 1.8. Resultados de los parámetros analíticos y componentes de incertidumbre calculadas a partir de los análisis de los materiales de referencia.
8 (A) extracto SRM 1975

| 1975 ($\mu\text{g mL}^{-1}$) | Medido | Certificado | t | R% | u (R) | u(%) |
|--------------------------------|-------------|-------------|------|------|----------|------|
| PAH's | | | | | | |
| Ace | | | | | | |
| F | 0.142±0.005 | 0.110±0.003 | 9.92 | 1.28 | 3.23E-02 | 3.2 |
| Ph | 8.6±0.3 | 8.0±0.2 | 3.45 | 1.08 | 3.35E-02 | 3.3 |
| Fl | 13.7±0.5 | 13.5±0.6 | 0.40 | 1.01 | 3.60E-02 | 3.6 |
| Pyr | 0.33±0.01 | 0.4±0.1 | 1.84 | 0.78 | 2.96E-02 | 3.0 |
| BaAn | 0.063±0.002 | 0.09±0.015 | 7.15 | 0.63 | 2.79E-02 | 2.8 |
| Cry | 2.17±0.08 | 1.95±0.07 | 3.91 | 1.11 | 3.50E-02 | 3.5 |
| BbFl | 3.2±0.1 | 3.2±0.1 | 0.19 | 0.99 | 3.15E-02 | 3.2 |
| BkFl | 0.142±0.006 | 0.17±0.05 | 1.55 | 0.82 | 3.26E-02 | 3.3 |
| BaP | | | | | | |
| DBA | 0.086±0.003 | 0.08±0.01 | 0.94 | 1.09 | 3.22E-02 | 3.2 |
| BghiP | | | | | | |

8 (B) SRM 2975. Material particulado diésel

| 2975 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Medido | Certificado | t | R% | u (R) | u(%) |
|---|-----------|-------------|------|------|--------|------|
| PAH's | | | | | | |
| Ph | 16.5±0.3 | 17±3 | 0.39 | 0.97 | 8.11E- | 8.1 |
| Fl | 26.2±0.6 | 27±5 | 0.17 | 0.98 | 9.55E- | 9.6 |
| Pyr | 1.1±0.2 | 0.9±0.2 | 1.00 | 1.23 | 2.33E- | 23 |
| BaAn | 0.45±0.08 | 0.32±0.07 | 1.73 | 1.41 | 2.37E- | 24 |
| Cry | 5.2±0.2 | 4.6±0.2 | 3.89 | 1.15 | 3.75E- | 3.8 |
| BkFl | 0.6±0.1 | 0.68±0.08 | 1.73 | 0.81 | 1.10E- | 11 |
| BghiP | 0.3±0.1 | 0.50±0.04 | 2.30 | 0.64 | 1.56E- | 16 |
| NPAHs | | | | | | |
| 1NPyr | 34±9 | 36 | | 0.93 | | |

8(C) SRM 1649. Aerosol atmosférico procedente de ambiente urbano.

(1) resultados obtenidos tras el análisis del material de referencia 1649a,

(2) resultados obtenidos tras el análisis del material de referencia 1649b.

| 1649 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Medido | Certificado | t | R% | u (R) | u(%) |
|---|-----------|----------------------|-------|------|----------|------|
| PAHs (1) | | | | | | |
| Ph | 4.5±0.3 | 4.1±0.4 | 1.00 | 1.11 | 5.49E-02 | 5.5 |
| An | 0.51±0.05 | 0.43±0.08 | 0.80 | 1.19 | 1.08E-01 | 11 |
| Fl | 6.2±0.1 | 6.4±0.2 | 1.32 | 0.96 | 1.70E-02 | 1.7 |
| Pyr | 6.6±0.4 | 5.3±0.2 ₅ | 3.54 | 1.25 | 4.85E-02 | 4.8 |
| BaA | 2.07±0.09 | 2.21±0.07 | 1.73 | 0.94 | 2.70E-02 | 2.7 |
| Cry | 3.2±0.3 | 3.1±0.06 | 0.75 | 1.04 | 4.51E-02 | 4.5 |
| BbF | 5.0±0.1 | 6.5±0.6 | 2.82 | 0.78 | 3.95E-02 | 3.9 |
| BkF | 1.6±0.03 | 1.91±0.03 | 9.28 | 0.85 | 1.09E-02 | 1.1 |
| BaP | 1.8±0.3 | 2.51±0.09 | 4.96 | 0.72 | 5.28E-02 | 5.3 |
| DBA | 0.15±0.01 | 0.29±0.02 | 10.70 | 0.53 | 2.48E-02 | 2.5 |
| NPAHs(2) | | | | | | |
| 3NPhe | 28±4 | 22.1±0.3 | 2.55 | 1.27 | 1.05E-01 | 11 |
| 9NPh | 1.4±0.2 | 1.8±0.1 | 3.28 | 0.78 | 6.77E-02 | 6.8 |
| 1NPyr | 124±10 | 72±1 | 8.90 | 1.73 | 8.19E-02 | 8.2 |
| 3NFl | 120±20 | 4.6±0.1 | | | | |

Respecto a los resultados obtenidos para los hidrocarburos policíclicos, mientras los valores correspondientes a las contribuciones calculadas para los materiales de referencia

del aerosol atmosférico procedente de un ambiente típicamente urbano (SRM 1649) están entre el 5 y el 10%, los valores del material particulado diésel alcanzan hasta el 24% para compuestos como Pyr y BaA. Estas mayores dispersiones se justifican teniendo en cuenta la mayor dificultad que presenta la recuperación de estos compuestos en matrices del tipo material particulado diésel (Piñeiro et al, 2002). Además, factores como los bajos niveles de concentración de estos compuestos en el aerosol sin duda afectan al incremento de variabilidad en las medidas realizadas.

Estos resultados dan una idea del incremento de incertidumbres asociadas al análisis de muestras con matrices más complicadas y deben ser interpretadas como una estimación de la contribución de incertidumbre asociada debida a otros factores, como son la influencia del tipo de matriz en el resultado final (Maroto, 2002). Para efectuar la comparación con los resultados obtenidos en este trabajo, se ha considerado que las contribuciones deducidas a partir del análisis del material particulado urbano sean las más adecuadas, debido a la similitud en cuanto al tipo de matriz.

2.3 ETAPA DE TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE AIRE

Se han considerado las principales componentes de incertidumbre en los métodos analíticos investigados, así el cálculo de la incertidumbre asociada al proceso global de extracción se obtuvo considerando una contribución de tipo A:

$$u^2_{\text{ext}} = \left(w \frac{s_{\text{ext}}}{\sqrt{n}} \right)^2, \text{ siendo:}$$

- s_{ext} , la desviación estándar debida al proceso de extracción y que es evaluada a partir de las 4 series de muestras analizadas para cada mes de muestreo
- $N=4$, n° de medidas experimentales
- w , factor de corrección de la desviación estándar muestral (Tabla II.1), que permite la estimación de la desviación estándar poblacional cuando el número de medidas es muy pequeño ($n < 10$).

Para calcular las incertidumbres asociadas a los análisis realizados en las fracciones gaseosa y particulada correspondientes al muestreo en aire ambiente se procedió al

cuarteo de uno de los medios de muestreo de cada tipo empleado. Así, los ensayos de incertidumbres se llevaron a cabo conforme a:

- **Fracción gaseosa:** una muestra cartucho de espuma de poliuretano se cuarteó en cuatro sub-muestras y tras el análisis de cada uno de ellos, se dedujeron los valores de concentración y posteriormente las correspondientes desviaciones típicas relativas para deducir las contribuciones de incertidumbre de tipo A. Los cuarteos del cartucho se efectuaron en vertical para asegurar mayor homogeneidad en la distribución de los contaminantes en cada porción cuarteada.
- **Fracción particulada:** análogamente se procedió al cuarteo de dos muestras de filtros cargados con fracción $PM_{2.5}$ y PM_{10} y realizando los análisis cromatográficos de cada una de las familias de los compuestos de interés. La contribución de incertidumbre se consideró de tipo A y, por tanto, fue deducida a partir de la desviación típica relativa de los valores de concentración calculados a partir de las cuatro medidas analíticas efectuadas.

La Tabla 1.9 incluye los valores de incertidumbre deducidos para los PAC's investigados con niveles de concentración más significativas obtenidas a partir de las medidas de los cuatro cuarteos. El cálculo final de los niveles de concentración se realizó a partir de las proporciones y correspondientes equivalencias en cuanto a partículas y volumen de aire ambiente recogido, de ahí que para algunos compuestos los niveles medidos quedaron por debajo de los límites de detección.

En general, los valores así deducidos estuvieron en el orden del 20% para los PAH's, si bien se llegaron a alcanzar el 30% para la medida de los nitro derivados, con niveles de concentración significativamente más bajos que sus homólogos hidrocarburos y con mayor complejidad en el tratamiento de las muestras.

Tabla 1.9. Componentes de incertidumbre deducidas a partir del análisis de cuatro sub-muestras obtenida tras el cuarteo de una muestra real de aire ambiente para los PAC's de interés y en cada uno de los sistemas de muestreo estudiados.

| | PM2.5 | | | | | | PM10 | | | | | | PUF | | | | | |
|---------------|--------------------|-----|-----|-----|----------------|------|--------------------|-----|-----|-----|----------------|------|--------------------|------|------|------|----------------|------|
| | m1 | m2 | m3 | m4 | u ² | u(%) | m1 | m2 | m3 | m4 | u ² | u(%) | m1 | m2 | m3 | m4 | u ² | u(%) |
| <i>PAHs</i> | pg.m ⁻³ | | | | | | pg.m ⁻³ | | | | | | pg.m ⁻³ | | | | | |
| F | 9.2 | 8.0 | 9.2 | 9.2 | 3.28E-03 | 5.7 | 5.7 | 5.0 | 5.6 | 5.9 | 3.28E-03 | 5.7 | 2684 | 2230 | 2517 | 2574 | 4.32E-03 | 6.6 |
| Ph | 45 | 29 | 47 | 55 | 4.35E-02 | 21 | 28 | 18 | 29 | 33 | 3.99E-02 | 20 | 1781 | 1089 | 1368 | 1240 | 3.40E-02 | 18 |
| An | | | | | | | | | | | | | 520 | 423 | 393 | 665 | 4.32E-02 | 21 |
| Fl | 76 | 51 | 82 | 89 | 3.57E-02 | 19 | 47 | 32 | 50 | 56 | 3.52E-02 | 19 | 651 | 536 | 473 | 791 | 3.77E-02 | 19 |
| Pyr | 92 | 61 | 91 | 104 | 3.20E-02 | 18 | 57 | 38 | 56 | 65 | 3.16E-02 | 18 | 425 | 291 | 353 | 430 | 2.25E-02 | 15 |
| BaAn | 12 | 8 | 10 | 13 | 2.63E-02 | 16 | 7.5 | 5.2 | 6.2 | 7.9 | 2.33E-02 | 15 | 14 | 9 | 14 | 20 | 6.62E-02 | 26 |
| Cry | 85 | 57 | 81 | 95 | 2.92E-02 | 17 | 52 | 36 | 50 | 57 | 2.46E-02 | 16 | 46 | 41 | 28 | 44 | 3.10E-02 | 18 |
| BbFl | 64 | 44 | 56 | 68 | 2.41E-02 | 16 | 39 | 28 | 34 | 42 | 2.13E-02 | 15 | 6.8 | 4.7 | 6.3 | 8.3 | 3.75E-02 | 19 |
| BkFl | 25 | 17 | 22 | 27 | 2.48E-02 | 16 | 15 | 11 | 13 | 16 | 2.19E-02 | 15 | | | | | | |
| BaP | 22 | 11 | 12 | 25 | 1.17E-01 | 34 | 14 | 10 | 8.5 | 20 | 1.06E-01 | 33 | | | | | | |
| <i>OHPAHs</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| OHPPh | 39 | 41 | 41 | 38 | 1.23E-03 | 3.5 | 29 | 29 | 28 | 28 | 4.19E-04 | 2.0 | | | | | | |
| OHPyr | 13 | 12 | 13 | 12 | 1.42E-03 | 3.8 | 13 | 14 | 12 | 12 | 1.30E-03 | 3.6 | | | | | | |
| <i>NPAHs</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NNa | 13 | 6.9 | 8.0 | 15 | 9.11E-02 | 30 | | | | | | | 8.2 | 9.0 | 9.8 | 16 | 7.29E-02 | 27 |
| 3NPh | 33 | 25 | 27 | 34 | 1.45E-02 | 12 | 9.2 | 5.7 | 8.2 | 5.8 | 4.30E-02 | 21 | 8.4 | 7.0 | 3.0 | 5.7 | 1.05E-01 | 32 |
| 9NPh | 12 | 8.5 | 6.4 | 13 | 7.24E-02 | 27 | 18 | 17 | 22 | 14 | 2.25E-02 | 15 | 20 | 18 | 32 | 36 | 7.86E-02 | 28 |
| NPyr | 29 | 18 | 28 | 34 | 4.04E-02 | 20 | 12 | 9.2 | 6.9 | 15 | 7.60E-02 | 28 | 2.2 | 2.2 | 3.8 | 4.8 | 1.11E-01 | 33 |
| NFl | 9.1 | 6.5 | 7.7 | 10 | 2.15E-02 | 15 | 6.5 | 14 | 8.4 | 9.0 | 7.61E-02 | 28 | | | | | | |

3. CONCLUSIONES

La Tabla 1.10 recopila los valores deducidos para cada componente de incertidumbre considerada en el presente estudio y para las distintos tipos de muestra utilizados. Si se comparan los resultados obtenidos según la familia de compuestos investigados, las contribuciones más altas provienen principalmente del tratamiento efectuado en las muestras reales. Así, los valores estimados estuvieron comprendidos en general entre el 14-20 % para la mayor parte de los PAH's analizados, aumentando dichas contribuciones para el caso de los NPAH's hasta el 20-30%.

Tabla 1. 10. Valores deducidos para cada componente de incertidumbre

| <i>PAHs</i> | <i>PM 2.5</i> | <i>PM 10</i> | <i>PUF</i> | <i>u(%)_{cal}</i> | <i>u(%)_{mr 1649a}</i> |
|----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| | <i>u(%)_{trat}</i> | <i>u(%)_{trat}</i> | <i>u(%)_{trat}</i> | | |
| Ace | - | - | - | 7.6 | - |
| F | 5.7 | 5.7 | - | 2.7 | 5.5 |
| Ph | 21 | 20 | 6.6 | 2.2 | 11 |
| An | | | 18 | 2.8 | 1.7 |
| Fl | 19 | 19 | 21 | 3.2 | 4.8 |
| Pyr | 18 | 18 | 19 | 4.8 | 2.7 |
| BaAn | 16 | 15 | 15 | 2.5 | 4.5 |
| Cry | 17 | 16 | 26 | 2.2 | 3.9 |
| BbFl | 16 | 15 | 18 | 2.8 | 1.1 |
| BkFl | 16 | 15 | 19 | 2.0 | 5.3 |
| BaPyr | 34 | 33 | - | 2.4 | 2.5 |
| DBA | | | - | 2.2 | |
| BghiP | | | - | 2.5 | 11 |
| <i>OHPAHs</i> | | | | | |
| OH-Ph | 3.5 | 2.0 | - | 2.7 | - |
| OH-Pyr | 3.8 | 3.6 | - | 2.2 | - |
| <i>NPAHs</i> | | | | | |
| NNa | 30 | | 27 | | |
| 3-NPh | 12 | 21 | 32 | 2.7 | 11 |
| 9-NPh | 27 | 15 | 28 | 3.2 | 6.8 |
| NPyr | 20 | 28 | 33 | 9.6 | 8.2 |
| 3-NFl | 15 | 28 | - | 2.5 | |

Asimismo, para 3-NPh y NPyr, se obtuvo un aumento en las contribuciones de incertidumbres asociadas al análisis del material de referencia entorno al 10%. Finalmente, los datos deducidos para los OHPAH's indicaron contribuciones que no alcanzaron el 5%, lo que refleja la baja variabilidad debida a posibles pérdidas por volatilizaciones y/o degradaciones de los compuestos hidroxilados, conforme a las condiciones analíticas optimizadas. En definitiva, no existen diferencias significativas entre las contribuciones de incertidumbre asociadas a la medida analítica, recuperación y etapa de extracción de los dos derivados hidroxilados investigados. Por tanto, la etapa analítica que más incertidumbre produce en su medida corresponde con la de análisis cromatográfico.

Desde el punto de vista del tipo de muestra recogida y su influencia en la variabilidad analítica, se obtuvieron dispersiones más elevadas cuando las muestras correspondieron a los cartuchos de espuma de poliuretano respecto a las correspondientes en los filtros de fibra de vidrio. En concreto, los valores de desviación típica de los nitroderivados correspondieron alrededor del 20% en fase particulada frente al 30% que se alcanzaron en las medidas en fase gaseosa; asimismo, las dispersiones de los PAHs más pesados (a partir del criseno) en la fracción particulada alcanzaron entorno al 15% frente al 20% obtenidas en fase gaseosa. Los compuestos más volátiles llevaron asociadas incertidumbres del 20% en ambos tipo de muestras, lo que puede justificarse teniendo en cuenta la mayor variabilidad que presenta la concentración en partículas de estos compuestos por influencia de factores como los meteorológicos, mientras que en la fase gaseosa son los más abundantes.

BIBLIOGRAFÍA

ENAC.LC/02, 1998. Expresión de la Incertidumbre de Medida en las Calibraciones.

EURACHEM/CITAC, 2000. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Guide CG4. Second Ed. QUAM.

García-Alonso, S., Pérez-Pastor, R.M., Quejido-Cabezas, A.J., 2001. Optimised chromatographic method for the measurement of selected polychlorinated biphenyls in ambient air. *Analytica Chimica Acta* 440, 223-230.

García-Alonso, S., Pérez-Pastor, R.M., Sevillano-Castaño M. L., Escolano O., García-Frutos F. J. 2008. Influence of particle size on the quality of pah concentration measurements in a contaminated soil. *Polycyclic Aromatic Compounds* 28, 67-83.

A. Maroto. 2002. Cálculo de incertidumbre en medidas químicas: análisis cromatográfico. Tesis doctoral. Departament de Química ÇAnalítica i Química Orgánica, Universitat Rovir I Virgili, Tarragona.

M. Piñeiro-Iglesias, P. López-Mahía, E. Vázquez-Blanco, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez. 2002. Problems in the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel particulate matter. *Polycyclic Aromatic compounds*, 22.129-146.

S. Yenisoy-Karakas. 2006. Validation and uncertainty assessment of rapid extraction and cleanup methods for the determination of 16 organochlorine pesticide residues in vegetables. *Anal. Chim. Acta*, 571, 298-307.

