

Método Analítico Sencillo  
para la Determinación  
de Compuestos Aromáticos  
Policíclicos en Muestras de  
Filtros mediante HPLC con  
Detector de Fluorescencia

S. García  
R. M. Pérez





Método Analítico Sencillo  
para la Determinación  
de Compuestos Aromáticos  
Policíclicos en Muestras de  
Filtros mediante HPLC con  
Detector de Fluorescencia

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:** 721-14-030-X

Editorial CIEMAT

## CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S37

SOLVENT EXTRACTION; AROMATIC COMPOUNDS; FLUORESCENCE; SAMPLING;  
FILTERS; CHROMATOGRAPHIC

**Método Analítico Sencillo para la Determinación de Compuestos Aromáticos Policíclicos en Muestras de Filtros mediante HPLC con Detector de Fluorescencia**

García, S.; Pérez, R. M.

11 pp. 6 ref. 4 figs. 3 tablas

**Resumen:**

Se presenta un estudio sobre la evaluación de un método miniaturizado de tratamiento de filtros para la determinación de compuestos aromáticos policíclicos (PACs) seleccionados. El principal objetivo persigue la optimización y desarrollo de un método simple, rápido y de bajo coste mediante HPLC con detector por fluorescencia, minimizando el uso de volumen de disolvente extractante. El trabajo incluye un estudio sobre precisiones intermedias.

**A Simple Analytical Method Using HPLC with Fluorescence Detection to Determine Selected Polycyclic Aromatic Compounds in Filter Samples**

García, S.; Pérez, R. M.

11 pp. 6 ref. 4 figs. 3 tables

**Abstract:**

A study on the comparison and evaluation of a miniaturized extraction method for the determination of selected PACs in sample filters is presented. The main objective was the optimization and development of simple, rapid and low cost methods, minimizing the use of extracting solvent volume. The work also includes a study on the intermediate precision.





## **INDICE**

<b>1 – INTRODUCCION</b>	3
<b>2 – EXPERIMENTAL</b>	4
2.1 Equipos y reactivos	4
2.2 Condiciones cromatográficas	4
2.3 Etapa de tratamiento de las muestras	4
<b>3 – RESULTADOS</b>	5
3.1 Análisis de muestras	5
3.2 Estimación de la precisión intermedia	7
<b>4 – CONCLUSIONES</b>	10
<b>5 – BIBLIOGRAFIA</b>	10



## 1. INTRODUCCION

La miniaturización de los procedimientos experimentales involucrados en el tratamiento de las muestras actualmente es uno de los objetivos más interesantes desde el punto de vista analítico, y que intentamos aplicar en nuestro laboratorio (1). En base al empleo de volúmenes muy reducidos de disolvente, simplicidad, bajo coste y alta disponibilidad en un laboratorio convencional, el trabajo que se presenta tiene interés ya que, si bien los volúmenes involucrados no llegan a ser tan bajos como los implicados en los métodos de micro-extracción, son significativamente inferiores respecto a los métodos clásicos. Así, se plantea un procedimiento analítico para la determinación de ciertos compuestos aromáticos policíclicos (PACs) en filtros de material particulado mediante extracción por agitación y con la adición de volúmenes de disolvente inferiores a 10 mL.

Un método analítico debe garantizar la fiabilidad de sus medidas aportando una estimación de las incertidumbres asociadas. Desde el punto de vista práctico, dicha estimación suele ser una tarea muy laboriosa con aplicación de complejas aproximaciones matemáticas (2). El procedimiento matemático debe incluir la evaluación de las contribuciones más importantes con origen desde fuentes del tipo: precisión, ensayos de recuperación y, con menor relevancia, preparación de disoluciones patrón junto con el establecimiento de curvas de regresión para la determinación analítica.

En nuestro laboratorio se ha realizado un detallado estudio sobre la evaluación de la incertidumbre asociada a las medidas analíticas de PACs en aire ambiente mediante HPLC con detector de fluorescencia (HPLC/FD) (3). En dicho trabajo, el tratamiento de las muestras se efectuó aplicando la técnica de extracción mediante microondas y empleando 20 mL de diclorometano. Para investigar las tres fuentes principales de incertidumbre mencionadas en el anterior párrafo, se realizaron ensayos sobre el establecimiento de linealidad con disoluciones patrón, de recuperación con materiales de referencia y de precisión mediante una única muestra real cuarteada para obtener 4 alícuotas, que fueron analizadas y tratadas separadamente y así deducir la variabilidad asociada al análisis de una muestra.

Entre las 3 contribuciones más significativas, mencionadas anteriormente, la variación total entre un análisis y otro (precisión intermedia) en un procedimiento analítico es la que presenta mayor peso en la incertidumbre de medida (4). Sería en consecuencia muy interesante aportar datos de variabilidad experimental que incluyan factores en el tiempo como diferentes muestreos y análisis para complementar los resultados finales de precisión.

Con el propósito de mejorar y optimizar la metodología desarrollada en este tipo de análisis, este estudio por una parte, propone un sencillo y asequible método experimental miniaturizado y, por otra, incluye una evaluación sobre la precisión intermedia de las medidas de varias muestras reales y tomadas a diferentes fechas. Para contrastar y validar el estudio de precisiones intermedias, la estimación de dicha variabilidad se realizó empleando dos cálculos matemáticos: mediante desviaciones típicas relativas agrupadas,  $RSD_{pool}$  (5) y a partir de las recomendaciones EURACHEM/CITAC (4).

## 2 - EXPERIMENTAL

### 2.1 - Equipos y reactivos

- Balanza analítica "Denver Instruments" ( $\pm 0.00001$  g).
- Agitador vortex (IKA)
- Baño de ultrasonidos (P-selecta, ultrasons-H)
- Cromatógrafo de líquidos Agilent, con inyector automático y detector de fluorescencia serie 1100, módulo de desgasificación, bomba de gradientes cuaternaria.
- Columna Agilent XD (5  $\mu$ m, 150\*4.6mm).
- Acetonitrilo, metanol, calidad HPLC (Carlo Erba).
- Tubos roscados de 10 mL.
- Filtros de jeringa (PTFE, 1.7 cm, 2  $\mu$ m).

### 2.2 - Condiciones cromatográficas

Para realizar los análisis se utilizó un cromatógrafo Agilent series 1200 equipado con detector de fluorescencia serie 1100. La temperatura se mantuvo a 37 °C. Una recopilación de las principales condiciones instrumentales aplicadas para la determinación cromatográfica de los derivados policíclicos estudiados se incluye en la tabla 1. Los acrónimos utilizados para la designación de cada aromático policíclico fueron Na (naftaleno), 1 MeNa (1 metil-naftaleno), 2 MeNa (2 metil-naftaleno), Ace (acenafteno), F (fluoreno), Phe (fenantreno), An (antraceno), Fl (fluoranteno), Pyr (pireno), BaA (benzo(a)antraceno), Cry (criseno), BbF (benzo (b)fluoranteno), BkF (benzo(k)fluoranteno), BaP (benzo(a)pireno), DBA (dibenzo(ah)antraceno), BghiP (benzo(ghi)perileno), 2 NNa (2 nitro naftaleno), 3 NPhe (3 nitro fenantreno), 9 NPhe (9 nitro fenantreno), 1 NPy (1 nitro pireno), 3 NFl (3 nitro fluoranteno). Cabe mencionar que para poder llevar a cabo el análisis del compuesto amino derivado de fluoranteno, fue necesario realizar un segundo análisis independiente (condiciones especificadas en la tabla 1 como 2º análisis), dada la co-elución que se produce 1NPy/3NFl bajo las condiciones cromatográficas aplicadas.

	PAHs	NPAHs
Columna	Supelcosil C18 (5 µm, 250*4.6 mm)	Eclipse XDB C18 (5 m, 150*4.6 mm)
Disolventes	AcN/H <sub>2</sub> O 1.5 mL.min <sup>-1</sup>	AcN/H <sub>2</sub> O (1% AcOH) 1 mL.min <sup>-1</sup>
Bomba	Gradiente 0' - 45/55 2' - 45/55 28' - 100/0 31' - 100/0 33' - 45/55 37' - 45/55	Gradiente 0' - 50/50 12' - 100 15' - 100 20' - 50/50
Detector FD	? <sub>exc</sub> ? <sub>em</sub> 0' - 280/320 (Na, Ace,F) 13.10' - 250/360 (Ph) 14.15' - 250/370 (An) 15.45' - 240/460 (Fl) 16.65' - 250/370 (Pyr) 19.10' - 270/390 (BaA, Cry) 21.80' - 300/430 (BbF, BkF, BaP, DBA, BghiP)	? <sub>exc</sub> ? <sub>em</sub> 1° análisis 0' - 243/429 (2NNa, 3NPh, 9NPh) 7' - 372/445 (1NPyr) 2° análisis 0' - 300/530 (3NFI)

Tabla 1 - Condiciones experimentales aplicadas durante el análisis cromatográfico de los PACs investigados.

### 2.3 – Etapa de tratamiento de las muestras

El filtro se cuarteó, de los cuales dos alícuotas se emplearon para su extracción mediante agitación y las dos restantes para la extracción mediante microondas, procediendo según se indica a continuación.

*Método agitación ultrasonidos/vortex.* Tras añadir 7.5 mL de diclorometano, se agitó primero en ultrasonidos (15 min) y posteriormente mediante agitador vortex, al menos tres veces más. El extracto de diclorometano se recogió y filtró, llevándose a concentrar bajo corriente de nitrógeno. Se procedió entonces a una segunda extracción con diclorometano para asegurar recuperación, añadiendo otros 5 mL y efectuando el mismo protocolo. Finalmente, se reunió el extracto en diclorometano y concentró bajo corriente de nitrógeno, cambiando el disolvente a metanol (500 µL) y analizando los PAHs seleccionados.

*Método por microondas.* Se mezcló cada alícuota cuarteada con 15 mL de diclorometano, recogiendo y filtrándose el extracto resultante para su concentración final bajo corriente de nitrógeno a 0.5 mL de metanol.

Tras el tratamiento de extracción, se aplicó una etapa de derivatización para la determinación de NPAHs. En particular, se efectuó una reducción de los nitro compuestos a los aminados con borohidruro sódico/cloruro de cobre (3,6):

- Añadir 0.5 mL de una disolución acuosa de cloruro de cobre (0.05 %) y 0.05 g de borohidruro sódico a los 0.5 mL del extracto en metanol. Utilizar viales roscados de fondo cónico (5 mL).
- Agitar y mantener a temperatura ambiente (1 hora).
- Añadir 1 mL de agua y 1 mL de diclorometano, agitando mediante vortex para la extracción de los amino derivados. Recoger la fracción orgánica del fondo del vial.

- Repetir extracción de la fase acuosa 3 veces más, recolectando fase orgánica en vial cónico para su concentración bajo corriente de nitrógeno y cambio de disolvente a acetonitrilo para llevar a cabo el análisis cromatográfico.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 – Análisis de muestras

Se recogieron cuatro filtros cargados con aire ambiente, cada uno de ellos durante 24 h (792 m<sup>3</sup>). Una vez recogidas, se cuartearon y trataron dos a dos mediante ambas técnicas de extracción, según se ha indicado.

En total, se analizaron y compararon 16 alícuotas de muestras filtro. Un cromatograma representativo de los análisis realizados tras el tratamiento de las muestras por ambas técnicas se representa en la figura 1. Como puede apreciarse, se obtiene buena resolución cromatográfica para la cuantificación de los compuestos de interés, por lo que podría plantearse el tratamiento de 1/8 de filtro y su análisis posterior con volúmenes de 5 mL de diclorometano.

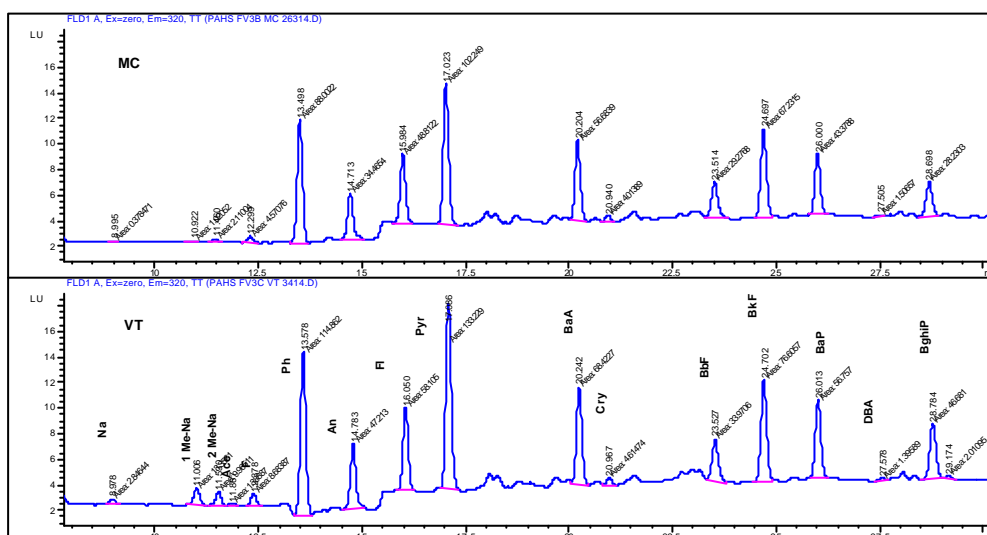


Figura 1 – Cromatogramas correspondientes al análisis de los extractos obtenidos tras extracción por microondas (MC) y agitación ultrasonidos/vortex (VT).

Los resultados obtenidos se representan en la figura 2, correspondientes a los PAHs y NPAHs investigados y expresados en ng/m<sup>3</sup>. Los valores de concentración fueron más elevados cuando se empleó la técnica de agitación ultrasonidos/vortex en el caso de los PAHs, mientras que para los NPAHs estos fueron ligeramente superiores cuando se aplicó microondas. Dado el carácter más polar de los NPAHs se realizó una re-extracción del residuo de filtro con acetona para descartar la posibilidad de menores rendimientos debido al carácter apolar del diclorometano. Los análisis de los extractos de acetona no revelaron niveles de concentración cuantificables de los PACs investigados.

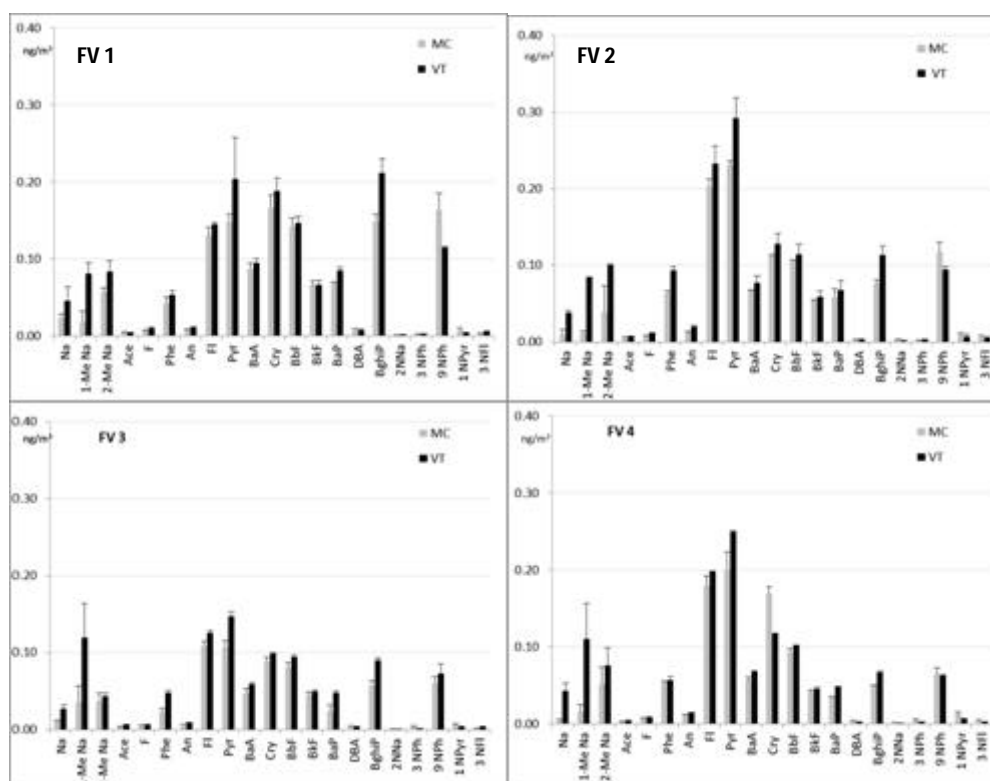


Figura 2 – Niveles de concentración ( $\text{ng/m}^3$ ) de los PACs seleccionados medidos en cada una de las 4 muestras de aire ambiente (fv) y aplicando microondas y agitación, MC y VT, respectivamente).

### 3.2 Estimación de la precisión intermedia del método analítico

- $\text{RSD}_{\text{pool}}$

La incertidumbre del procedimiento considera la variabilidad experimental debida a los errores aleatorios y a las condiciones en las que se realizan los análisis, como día, calibrado, etc. El término corresponde a la precisión del método en condiciones intermedias y para su cálculo se han considerado los valores de desviación típica deducidos a partir del análisis por duplicado de cada muestra de aire aplicando ambas técnicas. En particular, se han considerado las desviaciones típicas relativas (RSD) de los resultados por duplicado de cada muestra de aire (fv), agrupándolas y deduciendo el valor correspondiente de desviación típica relativa agrupada ( $\text{RSD}_{\text{pool}}$ ). Con fines comparativos entre ambas técnicas de extracción, el cálculo se llevó a cabo en ambos casos aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{RSD}_{\text{pool}} = \sqrt{\frac{\text{RSD}_{fV1}^2 (n_{fV1} - 1) + \text{RSD}_{fV2}^2 (n_{fV2} - 1) + \text{RSD}_{fV3}^2 (n_{fV3} - 1) + \text{RSD}_{fV4}^2 (n_{fV4} - 1)}{(n_{fV1} - 1) + (n_{fV2} - 1) + (n_{fV3} - 1) + (n_{fV4} - 1)}}$$

Los resultados se representan en la figura 3.

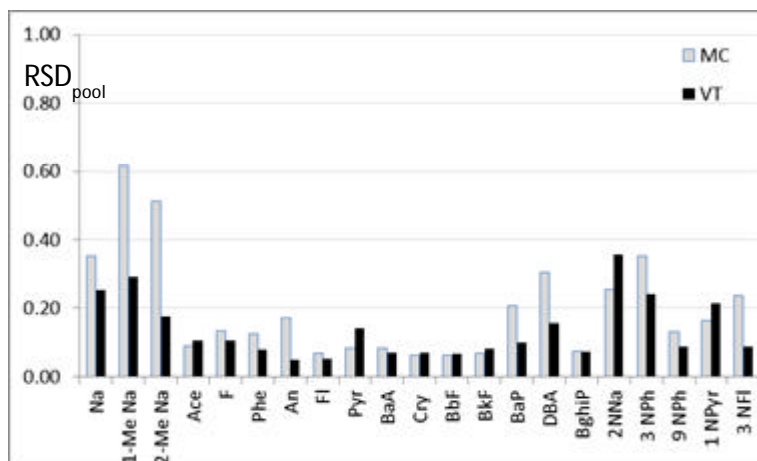


Figura 3 – Incertidumbres asociadas al análisis de los extractos de las cuatro muestras de aire ambiente aplicando las técnicas de microondas (MC) y agitación (VT), para cada uno de los compuestos aromáticos policíclicos investigados.

Como puede observarse, las incertidumbres asociadas a los resultados de PAHs estuvieron, en general, por debajo del 10%. Sin embargo, se encontraron valores superiores, de hasta el 50-60% para los compuestos más volátiles, naftaleno y metil-naftalenos, cuando se aplicó microondas. Estas observaciones probablemente corresponden con pérdidas por efecto del calor aplicado y la naturaleza más volátil de estos compuestos. Los valores de dispersión fueron en general menores cuando se empleó el método de agitación.

Para los NPAHs, los valores de desviación intermedia fueron más elevados, en torno al 20%, lo que es justificable por el aumento de variabilidad experimental asociada a la etapa adicional de derivatización que requiere su determinación cromatográfica. En cualquier caso, los valores obtenidos pueden considerarse muy aceptables teniendo en cuenta la dificultad analítica y los valores más elevados de incertidumbres que suelen llevar implícito el análisis de este tipo de muestras.

- EURACHEM

Según recomienda la normativa, los datos de diferencia normalizados (diferencia dividida por valor medio) proporcionan una medida de la variabilidad global entre un análisis y otro, esto es, de la precisión intermedia. En base a ello, para el cálculo de este valor de precisión se han agrupado los resultados de concentración por pares, de acuerdo a la fecha de análisis y técnicas de extracción aplicada. Es decir, para cada compuesto y técnica aplicada se dispone de 4 parejas de datos de concentración (Tabla 3).



	MC					VT				
	C1	C2	MEDIA	DIF	DIF/MEDIA	C1	C2	MEDIA	DIF	DIF/MEDIA
Na	0.020	0.027	0.024	-0.007	-0.292	0.032	0.058	0.045	-0.026	-0.574
	0.014	0.005	0.010	0.009	0.920	0.035	0.040	0.038	-0.005	-0.139
	0.011	0.012	0.011	-0.001	-0.105	0.030	0.023	0.027	0.006	0.243
	0.005	0.006	0.005	-0.001	-0.210	0.036	0.050	0.043	-0.014	-0.319
1-Me Na	0.009	0.028	0.018	-0.019	-1.048	0.091	0.070	0.081	0.020	0.252
	0.014	0.010	0.012	0.003	0.297	0.083	0.084	0.084	-0.001	-0.011
	0.050	0.019	0.034	0.032	0.922	0.150	0.088	0.119	0.062	0.524
	0.023	0.007	0.015	0.015	1.003	0.143	0.078	0.110	0.065	0.590
2-Me Na	0.055	0.061	0.058	-0.007	-0.114	0.074	0.093	0.084	-0.019	-0.227
	0.063	0.015	0.039	0.048	1.223	0.101	0.099	0.100	0.002	0.022
	0.027	0.044	0.035	-0.017	-0.483	0.046	0.040	0.043	0.005	0.127
	0.036	0.067	0.052	-0.031	-0.600	0.059	0.092	0.076	-0.032	-0.429
Ace	0.005	0.005	0.005	-0.001	-0.116	0.004	0.004	0.004	0.000	-0.002
	0.007	0.006	0.006	0.001	0.079	0.007	0.006	0.007	0.001	0.179
	0.003	0.004	0.003	-0.001	-0.159	0.006	0.005	0.006	0.001	0.136
	0.003	0.004	0.004	0.000	-0.129	0.004	0.005	0.004	-0.001	-0.194
F	0.008	0.007	0.008	0.000	0.039	0.011	0.010	0.011	0.001	0.106
	0.008	0.007	0.008	0.002	0.222	0.011	0.012	0.011	0.000	-0.043
	0.004	0.005	0.005	-0.001	-0.236	0.006	0.006	0.006	0.000	0.054
	0.007	0.008	0.007	-0.001	-0.181	0.007	0.010	0.008	-0.002	-0.266
Phe	0.048	0.037	0.042	0.011	0.252	0.049	0.057	0.053	-0.008	-0.150
	0.060	0.066	0.063	-0.006	-0.099	0.097	0.090	0.093	0.007	0.075
	0.021	0.027	0.024	-0.005	-0.230	0.045	0.049	0.047	-0.004	-0.087
	0.055	0.056	0.056	0.000	-0.006	0.053	0.060	0.057	-0.007	-0.120
An	0.009	0.009	0.009	0.000	0.037	0.011	0.012	0.011	-0.001	-0.072
	0.012	0.014	0.013	-0.001	-0.102	0.019	0.021	0.020	-0.002	-0.096
	0.006	0.004	0.005	0.002	0.471	0.009	0.009	0.009	0.000	-0.030
	0.011	0.012	0.012	-0.001	-0.078	0.014	0.015	0.014	-0.001	-0.067
Fl	0.122	0.138	0.130	-0.016	-0.123	0.143	0.146	0.144	-0.003	-0.023
	0.196	0.210	0.203	-0.014	-0.071	0.217	0.249	0.233	-0.032	-0.138
	0.112	0.104	0.108	0.008	0.078	0.123	0.128	0.125	-0.005	-0.036
	0.170	0.188	0.179	-0.019	-0.104	0.197	0.199	0.198	-0.001	-0.007
Pyr	0.139	0.155	0.147	-0.016	-0.106	0.242	0.166	0.204	0.076	0.371
	0.227	0.235	0.231	-0.008	-0.033	0.274	0.311	0.292	-0.037	-0.127
	0.113	0.099	0.106	0.013	0.125	0.143	0.151	0.147	-0.007	-0.049
	0.183	0.216	0.200	-0.033	-0.167	0.249	0.250	0.250	-0.002	-0.006
BaA	0.082	0.092	0.087	-0.010	-0.118	0.090	0.099	0.094	-0.009	-0.092
	0.067	0.068	0.067	-0.001	-0.013	0.071	0.083	0.077	-0.012	-0.162
	0.051	0.043	0.047	0.009	0.186	0.057	0.060	0.059	-0.003	-0.044
	0.055	0.060	0.057	-0.005	-0.088	0.069	0.068	0.068	0.001	0.018
Cry	0.154	0.178	0.166	-0.024	-0.143	0.177	0.200	0.189	-0.023	-0.122
	0.113	0.113	0.113	0.000	-0.004	0.118	0.137	0.128	-0.019	-0.149
	0.093	0.085	0.089	0.007	0.080	0.097	0.099	0.098	-0.002	-0.022
	0.176	0.164	0.170	0.012	0.070	0.118	0.117	0.117	0.001	0.007
BbF	0.133	0.149	0.141	-0.016	-0.115	0.141	0.152	0.147	-0.011	-0.072
	0.105	0.106	0.106	-0.001	-0.006	0.104	0.123	0.114	-0.019	-0.167
	0.085	0.075	0.080	0.009	0.114	0.096	0.093	0.094	0.002	0.025
	0.090	0.096	0.093	-0.006	-0.066	0.102	0.101	0.101	0.001	0.013
BkF	0.062	0.070	0.066	-0.008	-0.126	0.062	0.070	0.066	-0.008	-0.123
	0.054	0.054	0.054	0.000	0.009	0.053	0.064	0.059	-0.011	-0.180
	0.048	0.042	0.045	0.006	0.127	0.047	0.051	0.049	-0.003	-0.068
	0.041	0.044	0.042	-0.003	-0.071	0.047	0.045	0.046	0.002	0.050
BaP	0.067	0.070	0.069	-0.003	-0.039	0.082	0.088	0.085	-0.006	-0.072
	0.066	0.051	0.058	0.015	0.249	0.058	0.076	0.067	-0.018	-0.264
	0.029	0.017	0.023	0.012	0.529	0.046	0.049	0.048	-0.003	-0.065
	0.036	0.035	0.035	0.000	0.002	0.049	0.049	0.049	0.000	-0.001
DBA	0.006	0.009	0.008	-0.003	-0.410	0.006	0.008	0.007	-0.002	-0.278
	0.003	0.003	0.003	0.000	-0.055	0.003	0.004	0.003	-0.001	-0.292
	0.005	0.003	0.004	0.001	0.392	0.003	0.004	0.003	0.000	-0.084
	0.002	0.004	0.003	-0.002	-0.650	0.003	0.003	0.003	0.000	0.163
BgHP	0.141	0.155	0.148	-0.014	-0.096	0.199	0.225	0.212	-0.026	-0.124
	0.079	0.072	0.076	0.007	0.092	0.104	0.121	0.113	-0.017	-0.151
	0.062	0.053	0.057	0.009	0.157	0.088	0.092	0.090	-0.004	-0.042
	0.049	0.050	0.050	-0.001	-0.010	0.068	0.067	0.067	0.001	0.019
2NNA	0.001	0.001	0.001	0.000	0.066	0.002	0.002	0.002	0.000	0.152
	0.003	0.002	0.003	0.001	0.201	0.002	0.001	0.001	0.001	0.981
	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	-0.058
	0.001	0.001	0.001	0.001	0.686	0.001	0.001	0.001	0.000	-0.168
3NPh	0.002	0.003	0.002	-0.001	-0.529	0.002	0.002	0.002	0.000	-0.208
	0.002	0.002	0.002	0.001	0.326	0.003	0.002	0.003	0.001	0.248
	0.005	0.002	0.003	0.002	0.628	0.001	0.001	0.001	-0.001	-0.552
	0.004	0.006	0.005	-0.002	-0.458	0.003	0.002	0.002	0.001	0.247
9NPh	0.179	0.146	0.163	0.033	0.202	0.113	0.116	0.114	-0.003	-0.025
	0.108	0.126	0.117	-0.018	-0.151	0.091	0.097	0.094	-0.005	-0.058
	0.067	0.055	0.061	0.011	0.188	0.064	0.082	0.073	-0.017	-0.237
	0.058	0.070	0.064	-0.012	-0.187	0.062	0.064	0.063	-0.002	-0.030
1NPyr	0.007	0.010	0.009	-0.003	-0.300	0.004	0.005	0.004	-0.001	-0.172
	0.010	0.012	0.011	-0.002	-0.140	0.009	0.005	0.007	0.004	0.573
	0.006	0.007	0.007	-0.001	-0.194	0.004	0.004	0.004	0.000	-0.081
	0.012	0.015	0.014	-0.003	-0.258	0.007	0.007	0.007	0.000	0.027
3NFI	0.003	0.003	0.003	0.000	-0.075	0.006	0.007	0.007	0.000	-0.016
	0.006	0.008	0.007	-0.001	-0.195	0.005	0.006	0.006	-0.001	-0.178
	0.002	0.001	0.001	0.000	0.246	0.004	0.004	0.004	0.000	0.037
	0.005	0.003	0.004	0.002	0.586	0.003	0.002	0.003	0.000	0.169

Tabla 3 - Valores de concentración (C1 y C2), media y diferencias entre ambos utilizados para el cálculo de precisión intermedia según recomienda Eurachem (3).

Calculando la desviación típica de las diferencias normalizadas y dividiendo entre  $v_2$  se corrigen los valores de dicha desviación estándar de las diferencias por pares de resultados a la correspondiente a un único valor. La figura 4 representa los resultados de precisión intermedia obtenidos según este cálculo y, como puede apreciarse, fueron muy concordantes con los deducidos tras aplicar la aproximación de precisión intermedia agrupada. En dicha figura, se incluyen asimismo los valores de desviación relativa deducidas en el trabajo previo (3), y que fueron obtenidas a partir del análisis de 4 alícuotas (cuarteo de una única muestra) tratadas y analizadas como muestras independientes. Los valores de desviación deducidos con esta aproximación fueron más altos, alrededor del 20%, que pueden llevar implícita una sobre-estimación de la variabilidad de las medidas analíticas por el propio cálculo matemático o por los menores niveles de concentración cuantificados.

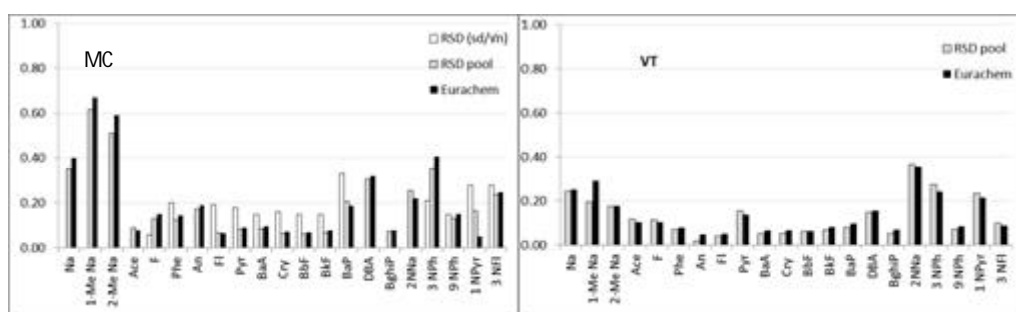


Figura 4 – Comparación de los valores de precisión intermedia estimados aplicando ambas aproximaciones matemáticas para cada una de las técnicas de extracción. Se incluyen también los resultados obtenidos (2) considerando desviaciones típicas como contribución de tipo A,  $(sd/V_n)$ .

#### 4 CONCLUSIONES

Se ha puesto a punto un método analítico para la determinación de ciertos PACs en muestras de aire ambiente recogidas en filtros de fibra de vidrio, mediante agitación como técnica de extracción y posterior análisis por HPLC/FD. El método es simple y requiere el empleo de bajos volúmenes de disolvente para la extracción. El análisis de 4 muestras de material particulado, divididas en 4 alícuotas y analizadas dos a dos mediante agitación y microondas, para su comparación, llevó a la medida de mayores niveles de concentración cuando se empleó agitación como técnica de extracción. En particular, estas observaciones fueron más evidentes para los compuestos más volátiles (Na y me-Na), probablemente debido a la pérdida de dichos compuestos por efecto del aumento de temperatura en el caso de la extracción por microondas.

Se ha llevado a cabo una estimación de la precisión intermedia de los resultados de concentración obtenidos mediante dos aproximaciones matemáticas: precisión intermedia agrupada ( $RSD_{pool}$ ) y según recomienda la normativa EURACHEM. Los resultados fueron muy concordantes, revelando una precisión alrededor del 10% para

la mayor parte de los PAHs investigados y próxima al 20% en el caso de los PAHs más volátiles y más pesados, así como para los NPAHs.

## 5 BIBLIOGRAFIA

- 1 S. García-Alonso, R.M. Pérez-Pastor. 2013. Informe Técnico CIEMAT 1293.
- 2 V.J. Barwick. S.L.R. Ellison. Anal Commun, 35 (1998) 377-383.
- 3 S. García-Alonso, A.I. Barrado-Olmedo, R.M. Pérez-Pastor. 2012. Polycyclic Aromatic Compounds, 32, 669-682.
- 4 S.L.R. Ellison and A. William (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edition (2012) ISBN 9780-0948926-30-3. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
- 5 Uncertainty Estimate for: Procedure ONT-F CL-0024 "Determination of Ochratoxin A in Wine and Grape Juice by High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection, 2001. Peter Pantazopoulos, Food Lab. Div. Ontario Region.
- 6 S. García-Alonso, R.M. Pérez-Pastor, O. Fernández. 2012. Informe Técnico CIEMAT 1246.





