

PRUEBAS DE APTITUD PARA LA EXTRACCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS POLIAROMÁTICOS EN SUELO

Evangelina Camacho Frías (1), Marco Antonio Ávila Calderón (1), Melina Pérez Urquiza (1), Arturo Romero Soriano (2), Anastasio Carranza García (2)
(1) Centro Nacional de Metrología (CENAM)
km 4,5 Carretera a los Cués, El Marqués, Qro.
Tel. (442)-2-11-05-00; correo electrónico ecamacho@cenam.mx
(2) Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA)
Camino al Ajusco No. 200, 5° piso ala norte,
Col Jardines de la Montaña, Delegación Tlalpan. México 14210, D. F.
Tel. (55)-54-49-63-53.

Resumen: Se realizó una prueba de aptitud con la participación de 14 laboratorios analíticos mexicanos, coordinados por la Procuraduría Federal de Protección al ambiente (PROFEPA), para cuantificar seis hidrocarburos poliaromáticos en suelo y así determinar su capacidad de medición. Estos analitos fueron: Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3,c,d]pireno y Dibenzo[a,h]antraceno. Para la cuantificación de estos analitos, los laboratorios participantes se basaron en la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT-SS-2003, usando para la extracción Soxhlet o ultrasonido y para la cuantificación, cromatografía de gases / espectrometría de masas (CG/EM) o cromatografía de líquidos de alta eficiencia / arreglo de diodos (CLAE/DAD). Tomando como base los valores certificados de concentraciones reportados por el CENAM, se hizo una comparación con los resultados del error cuadrático medio (ECM) calculado para determinar la capacidad de medición de cada laboratorio participante.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, los laboratorios dedicados a análisis ambientales, necesitan demostrar capacidad técnica con los métodos que utilizan.

Como parte de los criterios de evaluación y con el fin de que los laboratorios interesados puedan generar y contar con la evidencia de su capacidad técnica, el CENAM y la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), organizaron una prueba de aptitud para la medición de hidrocarburos poliaromáticos conforme a la Norma Oficial Mexicana "NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 *Limites máximos permisibles de Hidrocarburos en Suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación*". Cabe mencionar que el laboratorio se debe acreditar y aprobar su método de análisis para generar resultados que formen parte de cualquier proceso de gestión ambiental referente a dicha norma.

2. MUESTRAS.

Cada laboratorio participante recibió dos muestras diferentes: una con los 6 hidrocarburos a medir en una matriz de tolueno (se enviaron dos ampollitas) y otra muestra de suelo conteniendo los 6 hidrocarburos (una sola muestra).

Con la finalidad de evitar sesgos debidos a la posible comunicación entre los participantes, se enviaron dos lotes distintos con diferentes concentraciones cada uno.

Cada participante realizó las mediciones por triplicado y el valor obtenido en cada medición se colocó en el formato establecido en el protocolo. Por otro lado, se pidió a los laboratorios que reportaran el valor de incertidumbre estimada para sus resultados.

2.1 Competencia de los laboratorios.

La competencia de los laboratorios se analizó en tres aspectos:

- Habilidad para estimar la incertidumbre de sus mediciones.
- Evaluación de la incertidumbre comparada con la incertidumbre del CENAM.
- Habilidad con respecto a la complejidad de medición y/o cuantificación del analito.

Para evaluar la habilidad para estimar la incertidumbre de la medición, se comparó el valor reportado por el laboratorio con el Error Cuadrático Medio (ECM).

Para conocer el ECM de cada laboratorio, se combinó la contribución del sesgo (medida del error sistemático) con la contribución de la varianza (medida del error aleatorio), representando así la variabilidad conjunta debida tanto a la precisión como a la exactitud. Mientras menor sea el ECM, el laboratorio demuestra menor variabilidad asociada a su proceso de medición. Considerando que el ECM es como un estimador de la incertidumbre de cada medición y tomando en cuenta el valor de referencia certificado trazable al SI (Sistema Internacional de Unidades), se comparó directamente el valor reportado por el laboratorio y el ECM y así estimar la habilidad del laboratorio para conocer su método de análisis y sus fuentes de incertidumbre.

Con base en la experiencia del CENAM en comparaciones internacionales de laboratorio, en las que se midieron analitos de la misma naturaleza, se estableció un criterio de competencia comparando directamente los resultados de cada laboratorio con la incertidumbre del CENAM por medio del error cuadrático medio relativo (ECMR). Para todos los analitos en matriz natural, se consideró una competencia apta a partir de $n = 6$ y con $n \leq 3$ se consideró comparable a la del CENAM.

$$ECM_{(lab.)} \leq ECM_{CENAM} = 6U \text{ matriz natural} \quad (1)$$

Para muestras sintéticas, como el valor de incertidumbre reportado por el CENAM es más pequeño, se consideró una $n = 10$ como límite para considerarlo apto.

$$ECM_{(lab.)} \leq ECM_{CENAM} = 10U \text{ matriz sintética} \quad (2)$$

Así, para cada uno de los analitos de cada laboratorio, se calculó el promedio, el sesgo, la desviación estándar, el error cuadrático medio y el error cuadrático medio relativo.

3. RESULTADOS

En esta prueba de aptitud participaron catorce laboratorios, doce de los cuales utilizaron como técnica de medición la cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas; los otros dos laboratorios utilizaron la cromatografía de líquidos de alta resolución. Once hicieron la cuantificación por curva de calibración con estándar interno y tres por curva de calibración con estándar externo. Con respecto a la extracción, nueve laboratorios extrajeron los hidrocarburos basándose en el método EPA 3550 (por sonicación), cuatro

extrajeron por el método EPA 3540 (Soxhlet), utilizando como disolventes de extracción cloruro de metileno y acetona y un laboratorio extrajo simplemente con agitación mecánica con disolvente.

A continuación se presentan los resultados en una gráfica en donde se compara cada laboratorio por medio del error cuadrático medio relativo (ECMR), donde se identifica $n = 6$ con un arco en línea negra y se presenta la n de los laboratorios con línea interrumpida.

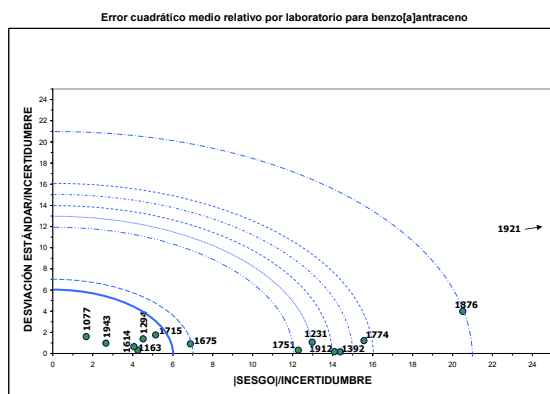


Fig. 1 Error cuadrático medio para los resultados de benzo[a]antraceno en suelo.

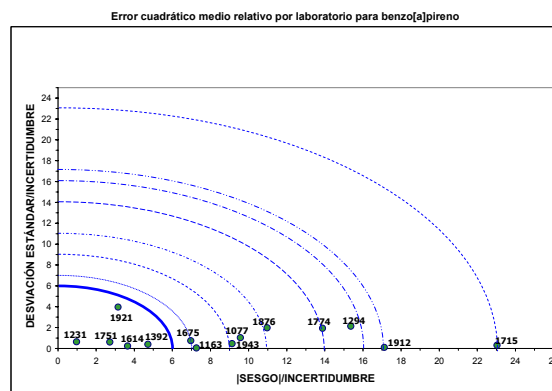


Fig. 2 Error cuadrático medio para los resultados de benzo[a]pireno en suelo.

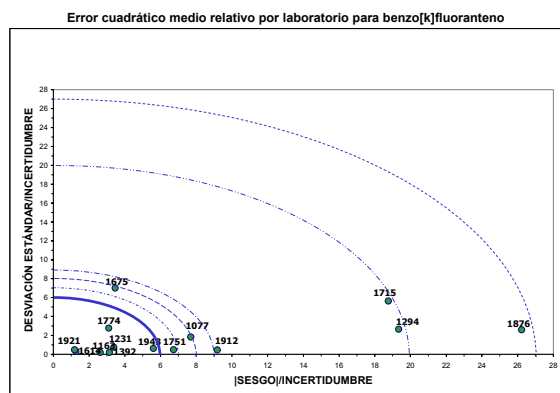


Fig. 3 Error cuadrático medio para los resultados de benzo[k]fluoranteno en suelo.

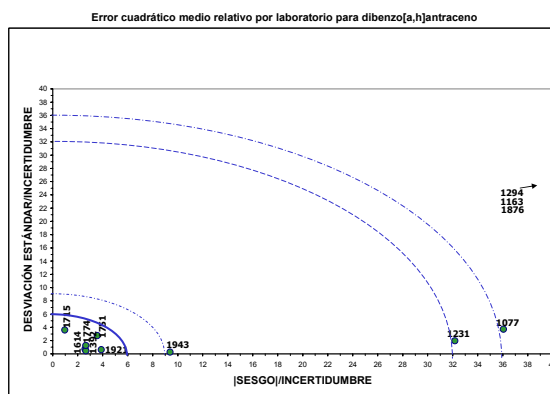


Fig. 6 Error cuadrático medio para los resultados de dibenzo[a,h]antraceno en suelo.

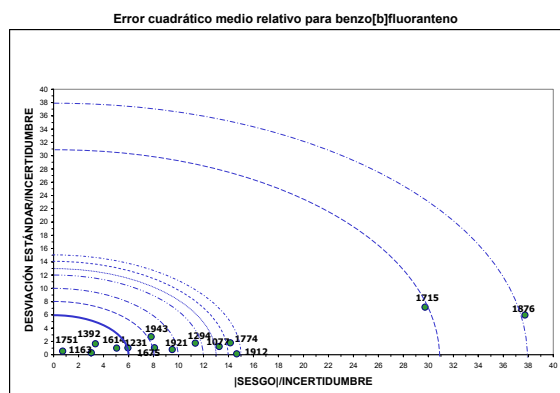


Fig. 4 Error cuadrático medio para los resultados de benzo[b]fluoranteno en suelo.

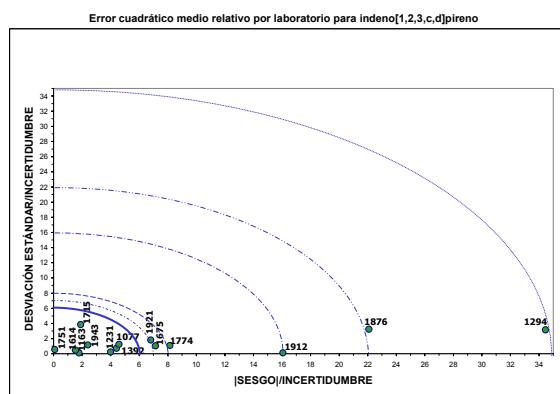


Fig. 5 Error cuadrático medio para los resultados de Indeno[1,2,3,c,d]pireno en suelo.

En la tabla 1 se presentan los valores de n de todos los laboratorios para cada analito.

Analito	ERROR CUADRÁTICO MEDIO RELATIVO (n)						
Código de Laboratorio	1077	1163	1231	1294	1392	1614	1675
Disolución							
Benzo[a]antraceno	27	4	3	34	2	14	18
Benzo[a]pireno	10	7	4	56	6	14	7
Benzo[b]fluoranteno	40	8	4	54	10	5	12
Benzo[k]fluoranteno	22	11	5	24	3	3	10
Dibenzo[a,h]antraceno	33	2	23	36	4	5	15
Indeno[1,2,3,cd]pireno	13	2	27	41	8	4	10
Suelo							
Benzo[a]antraceno	2	4	13	5	14	4	7
Benzo[a]pireno	10	7	1	16	5	4	7
Benzo[b]fluoranteno	13	3	6	11	4	5	8
Benzo[k]fluoranteno	8	3	3	20	3	1	8
Dibenzo[a,h]antraceno	36	49	32	73	3	3	ND
Indeno[1,2,3,cd]pireno	5	2	4	35	4	2	7

Analito	ERROR CUADRÁTICO MEDIO RELATIVO (n)						
Código de Laboratorio	1715	1751	1774	1876	1912	1921	1943
Disolución							
Benzo[a]antraceno	24	6	18	9	2	8	2
Benzo[a]pireno	25	12	21	26	14	20	24
Benzo[b]fluoranteno	49	3	19	20	7	12	14
Benzo[k]fluoranteno	19	4	16	17	8	8	15
Dibenzo[a,h]antraceno	12	5	7	29	12	25	3
Indeno[1,2,3,cd]pireno	5	1	8	29	14	10	20
Suelo							
Benzo[a]antraceno	5	12	16	21	14	127	3
Benzo[a]pireno	23	3	14	11	17	5	9
Benzo[b]fluoranteno	31	1	19	38	15	10	8
Benzo[k]fluoranteno	20	7	4	26	9	1	6
Dibenzo[a,h]antraceno	4	4	3	160	ND	4	9
Indeno[1,2,3,cd]pireno	4	1	8	22	16	7	3

Tabla 1. Error cuadrático medio de los laboratorios para cada analito. Las áreas sombreadas representan buena competencia.

4. DISCUSIÓN

Como se puede observar, el laboratorio 1163 presenta competencia analítica de $n < 10$ en 5 analitos en matriz sintética y en 4 analitos con $n < 6$ en matriz natural; el laboratorio 1231 presenta competencia analítica de $n < 10$ en 4 analitos en matriz sintética y también en 4 analitos de $n < 6$ en matriz natural; el laboratorio 1392 presenta competencia analítica de $n < 10$ en los 6 analitos en matriz sintética y $n < 6$ en 5 analitos en matriz natural; el laboratorio 1614, presenta competencia analítica de $n < 10$ en 4 analitos en matriz sintética y $n < 6$ para todos los analitos en matriz natural y; el laboratorio 1751 presenta competencia analítica de $n < 10$ en 5 analitos en matriz sintética y de $n < 6$ para cuatro analitos, en matriz natural.

Los resultados del laboratorio 1675 son más consistentes que los de los laboratorios restantes, pero se requiere su mejora analítica. Los resultados globales del laboratorio 1943 también son consistentes sin embargo necesita mejorar su desempeño en algunos analitos. .

A pesar de buenos resultados globales, el laboratorio 1921 debe tener más cuidado para no reportar resultados no aceptables en algunos analitos.

A pesar de que han logrado obtener buenos resultados en algunos analitos, el desempeño general de los laboratorios 1774 y 1912 no son satisfactorios.

A los laboratorios 1077, 1294, 1715 y 1876 se les exhorta a que revisen sus procesos de medición y/o cuantificación, para mejorar su desempeño analítico.

5. CONCLUSIONES

- Mediante el uso del ECMR se observó claramente la capacidad analítica de los laboratorios, de los cuales, los que demostraron capacidad analítica apta de acuerdo al criterio de aceptación establecido por la PROFEPA fueron 5 de los catorce participantes, los cuales son: el 1163, 1231, 1392, 1614 y 1751.
- La mayoría de los laboratorios deberán procurar eliminar el sesgo; algunas de las posibles causas del sesgo pueden ser debidas

a la toma inadecuada de los intervalos de concentración de las curvas de calibración, por lo que se recomienda revisar los intervalos a los que trabajaron para no extrapolar los valores.

- Otra tarea urgente es la de establecer un procedimiento adecuado para la estimación de la incertidumbre de medición; algunos de los laboratorios presentaron incertidumbres inconsistentes a sus desviaciones estándar, en algunos casos, sobreestimadas y en otros casos subestimadas. Se recomienda revisar sus fuentes de incertidumbre para evitar inconsistencias.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a todos los laboratorios que participaron en este estudio.

REFERENCIAS

- [1] Norma Oficial Mexicana "NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 *Limites máximos permisibles de Hidrocarburos en Suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación*"
- [2] EPA Method 3550B. Ultrasonic extraction. December, 1996 <http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3550b.pdf> Fecha de consulta: 24 de mayo de 2006.
- [3] EPA Method 3540C. SOXHLET EXTRACTION. December, 1996 <http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3540c.pdf> Fecha de consulta: 24 de mayo de 2006.