

ANEXO III
INFORME CONTROL DE CALIDAD
ANALÍTICA

El control de la calidad analítica se realizó mediante el análisis en paralelo de: i) blancos para calcular el límite de cuantificación (L.C.) de la técnica empleada para cada uno de los elementos y/o compuestos (1 cada 9 muestras); ii) materiales de referencia certificados empleando matrices similares a las analizadas (1 cada 9 muestras); y iii) duplicados analíticos para verificar la replicabilidad de las determinaciones efectuadas (1 cada 9 muestras).

Límites de cuantificación

Los resultados de los límites de cuantificación obtenidos para los elementos estudiados se muestran en la Tabla 1 para las Mosspheres y en la Tabla 2 para las hojas de aligustre.

Tabla1. Límites de cuantificación (L.Q.) y porcentaje de material de las Mosspheres determinadas por debajo de este valor para cada elemento estudiado.

Elemento	L.Q.	muestras < L.Q. (%)
As ($\mu\text{g/L}$)	1.3967	47
Cd ($\mu\text{g/L}$)	0.0912	10
Cu ($\mu\text{g/L}$)	0.9677	0
Hg (ng/g)	0.3421	0
Mn ($\mu\text{g/L}$)	0.1130	0
Ni ($\mu\text{g/L}$)	0.6742	0
Pb ($\mu\text{g/L}$)	0.1951	0
Pd ($\mu\text{g/L}$)	0.3082	100
Pt ($\mu\text{g/L}$)	0.0186	99
Rh ($\mu\text{g/L}$)	0.0002	6
Sb ($\mu\text{g/L}$)	0.1712	0
V ($\mu\text{g/L}$)	0.1513	8
Zn ($\mu\text{g/L}$)	0.0780	0

En el caso del Cd se redeterminaron las muestras inferiores al LQ mediante AAS con cámara de grafito sin mejorar el LQ (0.132 $\mu\text{g/L}$). Debido al elevado número de muestras inferiores al límite de cuantificación, los resultados obtenidos para As, Pd y Pt fueron desechados, sustituyéndose el valor inferior al LQ por su correspondiente $0.5 \cdot \text{LQ}$ en los otros casos.

Tabla 2. Límites de cuantificación (L.Q.) y porcentaje de material de las hojas de aligustre determinadas por debajo de este valor para cada elemento estudiado.

Elemento	L.Q.	muestras < L.Q. (%)
As ($\mu\text{g/L}$)	0.4677	22
Cd ($\mu\text{g/L}$)	0.0417	7

Cu (µg/L)	1.7857	0
Hg (ng/g)	0.3416	0
Mn (µg/L)	0.1130	0
Ni (µg/L)	0.1772	0
Pb (µg/L)	0.3331	0
Pd (µg/L)	0.1337	0
Pt (µg/L)	0.0097	100
Rh (µg/L)	0.0027	0
Sb (µg/L)	0.0481	0
V (µg/L)	0.2263	0
Zn (µg/L)	0.0780	0

Debido al elevado número de muestras inferiores al límite de cuantificación los resultados obtenidos para Pt fueron desechados, sustituyéndose el valor inferior al LQ por su correspondiente $0.5 \cdot LQ$ en los otros casos.

Los resultados de los límites de cuantificación obtenidos para los compuestos estudiados se muestran en la Tabla 3 para las Mosspheres y la Tabla 4 para las hojas de aligustre.

Tabla 3. Límites de cuantificación (L.Q.) y porcentaje de material de las Mosspheres determinadas por debajo de este valor para cada compuesto estudiado.

Compuesto	LQ ($\mu\text{g/g}$)	muestras < L.Q. (%)
Naftaleno	0.0014	0
Acenaftileno	0.0013	63
Acenafteno	0.0011	1
Acenaftileno	0.0002	0
Fenantreno	0.0017	2
Antraceno	0.0012	3
Fluoranteno	0.0010	0
Pireno	0.0012	0
Reteno	0.0004	2
Benzo[a]antraceno	0.0002	8
Criseno	0.0002	1
Benzo[b+j]fluoranteno	0.0004	3
Benzo[k]fluoranteno	0.0004	9
Benzo[e]pireno	0.0003	11
Benzo[a]pireno	0.0005	12
Dibenzo[a,h]antraceno	0.0010	51
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0.0001	16
Benzo[ghi]perileno	0.0008	3

Debido al elevado número de muestras inferiores al límite de cuantificación, los resultados obtenidos para Acenaftileno y Dibenzo[a,h]antraceno fueron desechados, sustituyéndose el valor inferior al LQ por su correspondiente $0.5 \cdot \text{LQ}$ en los otros casos.

Tabla 4. Límites de cuantificación (L.Q.) y porcentaje de material de las hojas de aligustre determinadas por debajo de este valor para cada compuesto estudiado.

Compuesto	LQ ($\mu\text{g/g}$)	muestras < L.Q. (%)
Naftaleno	0.0014	0
Acenaftileno	0.0013	100
Acenafteno	0.0011	0
Acenaftileno	0.0002	0
Fenantreno	0.0017	0
Antraceno	0.0012	2
Fluoranteno	0.0010	4
Pireno	0.0012	0
Reteno	0.0004	2
Benzo[a]antraceno	0.0002	4
Criseno	0.0002	0
Benzo[b+j]fluoranteno	0.0004	0
Benzo[k]fluoranteno	0.0004	0
Benzo[e]pireno	0.0003	0
Benzo[a]pireno	0.0005	14
Dibenzo[a,h]antraceno	0.0010	50
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0.0001	76
Benzo[ghi]perileno	0.0008	14

Debido al elevado número de muestras inferiores al límite de cuantificación los resultados obtenidos para Acenaftileno, Dibenzo[a,h]antraceno y Indeno[1,2,3-cd]pireno fueron desechados, sustituyéndose el valor inferior al LQ por su correspondiente $0.5 \cdot \text{LQ}$ en los otros casos.

Errores globales del análisis

Se analizaron réplicas analíticas para calcular el porcentaje de error cometido en los análisis, empleándose para ello la siguiente fórmula (Ceburnis y Steinnes, 2000):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_1 - c_2)^2}{2n}}$$

donde C_1 y C_2 son las concentraciones de los duplicados y n es el número de duplicados utilizado. Esta fórmula expresa el error total del análisis, incluyendo tanto la heterogeneidad de la muestra como los errores analíticos aleatorios. Para expresarlo en forma de porcentaje (desviación estándar relativa), debe dividirse el valor de S entre el promedio de los promedios de cada par de duplicados.

Los resultados de los errores de los análisis obtenidos para los elementos estudiados se muestran en la Tabla 5 para las Mosspheres y en la Tabla 6 para las hojas de aligustre.

Tabla 5. Error global (%) para cada elemento estudiado en las Mosspheres.

Elemento	Error global (%)
As	<LQ
Cd	12
Cu	9
Hg	9
Mn	6
N	2
Ni	9
Pb	6
Pd	<LQ
Pt	<LQ
Rh	28
Sb	12
V	9
Zn	4

Los errores obtenidos, usualmente menores al 10%, confieren un adecuado nivel de calidad analítica, y son los esperables para este tipo de matriz. De forma excepcional el Rh asciende hasta el 28% por lo que los datos obtenidos han sido desechados.

Tabla 6. Error global (%) para cada elemento estudiado en las hojas de aligustre.

Elemento	Error global (%)
As	12
Cd	8
Cu	7
Hg	5
Mn	6
N	1
Ni	9
Pb	6
Pd	14
Pt	<LQ
Rh	8
Sb	7
V	7
Zn	4

Los errores obtenidos, usualmente menores al 10%, confieren un adecuado nivel de calidad analítica, y son los esperables para este tipo de matriz.

No se analizaron duplicados en el caso de las determinaciones de los HAPs.

Recuperaciones

Como control de la calidad analítica, se empleó material de referencia certificado M3 (*Pleurozium schreberi*, Steinnes et al., 1997) para las Mosspheres y hojas de tomate NIST1573A para las hojas de aligustre. Los resultados de recuperaciones obtenidos para los elementos estudiados se muestran en la Tabla 7 para las Mosspheres y en la Tabla 8 para las hojas de aligustre.

Tabla 7. Recuperaciones (media \pm intervalo de confianza del 95%) para cada elemento estudiado en las Mosspheres.

Elemento	Porcentaje de recuperación (%)
As	<LQ
Cd	77 \pm 1
Cu	80 \pm 2
Hg	78 \pm 7
Mn	93 \pm 1
N	97 \pm 1
Ni	96 \pm 3
Pb	103 \pm 1
Pd	<LQ
Pt	<LQ
Rh	No certificado
Sb	75 \pm 2
V	82 \pm 2
Zn	106 \pm 2

Los resultados fueron satisfactorios, encontrándose en la amplia mayoría de las veces en el intervalo suministrado para el material de referencia empleado, cercanos al 100% y con muy poca variabilidad.

Tabla 8. Recuperaciones (media \pm intervalo de confianza del 95%) para cada elemento estudiado en las hojas de aligustre.

Elemento	Porcentaje de recuperación (%)
As	152 \pm 22
Cd	94 \pm 4
Cu	95 \pm 6
Hg	93 \pm 7
Mn	91 \pm 2
N	103 \pm 1
Ni	106 \pm 7
Pb	No certificado
Pd	No certificado
Pt	<LQ
Rh	No certificado
Sb	No certificado
V	94 \pm 8
Zn	102 \pm 2

Con la excepción del As, los resultados fueron satisfactorios encontrándose en el intervalo suministrado para el material de referencia empleado, cercanos al 100% y con muy poca variabilidad.

Finalmente, en relación a la recuperación de los HAPs empleando compuestos deuterados, los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Recuperaciones para cada HAP estudiado en las Mosspheres y las hojas de aligustre.

	Recuperación (%)
Naftaleno	101
Acenaftileno	98
Acenafteno	81
Fluoreno	92
Fenantreno	102
Antraceno	106
Fluoranteno	94
Pireno	89
Reteno	104
Benzo[a]antraceno	112
Criseno	100
Benzo[b+j]fluoranteno	83
Benzo[k]fluoranteno	91
Benzo[e]pireno	77
Benzo[a]pireno	86
Dibenzo[a,h]antraceno	116
Indeno[1,2,3-cd]pireno	95