

emisión (λ Ex y λ Em) para la detección de acenafteno y fluoreno: 8.5 min, 254 y 323 nm. Ver figura 7, capítulo 4. En ese cromatograma aún no se optimizaban las condiciones para los últimos tres analitos que son: Dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno.

De manera similar se trabajó para todos los demás hidrocarburos, observando que un pequeño cambio en el tiempo del programa o en las longitudes de onda (λ Ex y λ Em), conduce a cambios importantes en el cromatograma.

La figura 8 muestra el efecto del cambio en las longitudes de onda de excitación y emisión, sincronizadas con el tiempo, para todos los analitos bajo las condiciones de operación finales y el programa final de fluorescencia (tabla 11). Al comparar los cromatogramas de las figuras 7 y 8, en este último se observa un incremento en la intensidad de las señales de fluorescencia de los últimos tres analitos: dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno, debido a la selección adecuada de longitudes de onda de excitación y emisión y los cambios de las mismas al tiempo adecuado.

Al comparar el programa de fluorescencia (tabla 11) desarrollado en este trabajo para la determinación de PAHs con los reportados por otros investigadores (11, 66, 34, 52, 28, 58), se observa que cada programa es diferente, además de que los otros autores trabajaron con menos hidrocarburos, por ejemplo, Chen (11) utilizó sólo 5 PAHs, y García Falcón (41) trabajó con 9 PAHs.

Otro factor que influye notablemente en el cromatograma obtenido es la temperatura de trabajo; el programa de fluorescencia establecido se diseñó para trabajar la columna a 27 °C, de modo que se utilizó un controlador de temperatura para la columna, pero para que éste funcionara bien, fue necesario tener controlada la temperatura ambiente del laboratorio donde se encontraba el cromatógrafo. En los meses de primavera y verano, el aire acondicionado del

laboratorio, no enfriaba lo suficiente y esto ocasionaba corrimientos en los tiempos de retención de los analitos; la observación fue que al aumentar la temperatura, disminuían los tiempos de retención, esto podría ocasionar que coincidiera con el tiempo programado para el cambio de longitudes de onda y por lo explicado anteriormente, provocar una deformación o disminución de la señal y en los casos más graves, su ausencia total; esto último se presentaba con el indeno(1,2,3-cd)pireno, cuyos tiempos de retención oscilaron de 22.5 a 23.0 min, pero cuando eran inferiores a 22.5 min, no se observaba la señal. Otros investigadores también reportaron la necesidad de controlar la temperatura de trabajo por HPLC, por ejemplo García Falcón trabajó a 33°C, Chen a 45°C, y Miede a 35°C, mientras que Filipkowska trabajó a temperatura ambiente (41, 11, 51, 42).

5.3 Validación Instrumental

La validación de un método es el proceso de probar que dicho método analítico es aceptable para el propósito que fue desarrollado (70, 73).

5.3.1 Intervalo de trabajo

El intervalo de trabajo en las dos técnicas cromatográficas lo determinan los niveles 1 y 5 de las gráficas de calibración. En los trabajos previos de Díaz-Morales (64) y Ramírez Villarreal (65) el intervalo de trabajo empleado para la calibración fue de 5 a 25 µg/mL en las concentraciones de inyección de cada hidrocarburo. Uno de los objetivos en este trabajo fue reducir los niveles de concentración para la calibración, lo cual se logró como puede apreciarse en las tablas 14 y 15.

Para definir el rango de trabajo se tomó en cuenta que el detector de fluorescencia permite detectar concentraciones menores que el detector UV. En HPLC, las condiciones de partida para las pruebas preliminares fueron las

concentraciones empleadas por Ramírez Villarreal (65), 5 a 25 ug/mL; a partir de esas concentraciones se fueron haciendo pruebas con concentraciones menores hasta que finalmente se llegó al nivel más bajo posible que nos permitía apreciar las señales de todos los analitos. Es importante aclarar que en el trabajo de Ramírez Villarreal (65) se manejó una solución que contenía concentraciones iguales de los 16 PAHs y en este trabajo se usó una solución que contenía 8 concentraciones diferentes de los 16 hidrocarburos (debido a que así se encuentra disponible comercialmente), de modo que se manejaron 8 rangos de concentración para construir las curvas de calibración de los 16 analitos.

Para los analitos que se encuentran en menor concentración en la mezcla: antraceno, benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno, se trabajó en un intervalo de 2.50 a 12.50 ng/mL, (en este trabajo de tesis se logró disminuir 2000 veces la concentración de estos tres compuestos para la calibración con respecto al trabajo de Ramírez Villarreal).

El intervalo de trabajo para el analito más concentrado en la mezcla (acenafteno) fue de 125.00 a 625.00 ng/mL y esto significa una disminución de 40 veces respecto al trabajo mencionado.

Titato *et al.*(77) mencionan en su artículo que el intervalo de linealidad estudiado fue de 0.1 a 10 µg/mL; si consideramos estos valores como el intervalo para la calibración, el rango de trabajo de Titato es de 40 a 800 veces mayor al usado en este trabajo (0.0025 a 0.0125 µg/mL) para el antraceno, benzo(b)fluranteno y benzo(k)fluranteno y cercano a los valores que nosotros utilizamos para el analito más concentrado (acenafteno), cabe aclarar que Titato y colaboradores manejaron solamente 9 PAHs y los determinaron por HPLC con detector UV.

En GC, las condiciones de partida fueron de 5 a 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ para la curva de calibración de cada hidrocarburo; en este caso la mezcla contenía concentraciones iguales de los 16 PAHs y se llegó a un intervalo de 0.25 a 1.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$, lo cual representa una mejora de 20 veces en concentración comparado con las condiciones de partida. El rango de trabajo empleado en la calibración, es comparable al reportado por Martínez acenafteno y fluoreno *et al.* (10), quienes reportaron valores de 0.05 a 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

5.3.2 Linealidad

La linealidad de un procedimiento analítico es su habilidad, dentro de un intervalo dado, para obtener resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra (70, 72). Su evaluación se realizó mediante la preparación y análisis, por triplicado, de soluciones estándares en cinco niveles de concentración (73), como se describió en el capítulo 3.

Como se puede apreciar en la tabla 16, se cumplió el criterio de aceptación de la EPA que establece que RSD% de FR debe ser inferior a 20%, pues para GC/MS se obtuvieron valores de 3.57 a 7.83; para HPLC se obtuvieron valores de 2.20 a 5.87. Además, se cumplió el otro criterio de aceptación de que el coeficiente de correlación sea mayor o igual que 0.995 para cada analito, (tablas 14 y 15).

5.3.3 Precisión

La precisión de un método analítico puede ser expresado como la medición del grado de repetibilidad de un método analítico bajo las mismas condiciones normales de operación y se expresa como varianza, desviación estándar o coeficiente de variación de una serie de mediciones efectuadas de acuerdo con el ICH y la EPA (70, 74).

Green (73) define la precisión como la dispersión en los resultados obtenidos de múltiples análisis de una muestra homogénea. Pradeau (68) la define como la concordancia entre las distintas mediciones de una misma muestra en condiciones determinadas, y para medirla se evalúa la repetibilidad o la reproducibilidad. La repetibilidad implica mismo técnico, misma muestra, mismo laboratorio, mismos aparatos y reactivos y la misma serie de análisis. La reproducibilidad puede ser en el laboratorio o entre laboratorios.

La revisión de las tablas 14 y 15 permite establecer que hubo precisión en las 2 técnicas cromatográficas utilizadas, ya que todos los % RSD fueron menores a 6.5%; para GC/MS se obtuvieron valores desde 2.00% para el fluoreno hasta 6.29% para el benzo(k)fluoranteno, mientras que para HPLC los resultados fueron desde 1.59% para el benzo(ghi)perileno hasta 3.45% para el Indeno(1,2,3-cd)pireno. Se cumplió con el criterio de aceptación que habíamos establecido, de que los %RSD fueran menores al 15.

5.3.4 Límite de detección

El límite de detección (LD) de un procedimiento analítico es la más baja cantidad de analito en la muestra que puede ser detectado pero no necesariamente cuantificado con exactitud (70).

Miller-Miller (71) establece textualmente que “En términos generales, el límite de detección de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento “y” significativamente diferente de la señal del blanco o ruido de fondo”. Según Miller-Miller, esta descripción proporciona al analista un buen margen de libertad para decidir la definición exacta del límite de detección, basada en una adecuada interpretación de la frase “significativamente diferente”. Aún no existe un acuerdo total entre investigadores, editores y asociaciones profesionales y estatutarias sobre este punto. Sin embargo, va en aumento la tendencia a definir el límite de detección

como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, y_B , más tres veces la desviación estándar del blanco, s_B .

Los LD obtenidos en este trabajo para la validación instrumental por GC/MS tienen valores de 28 a 89 ng/mL, mientras que los obtenidos por HPLC van de 0.41 a 21 ng/mL. Filipkowska *et al.* (42) reportaron LD ligeramente mayores para GC/MS (50 a 300 ng/mL), pero muy superiores para HPLC (100 a 700 ng/mL).

Recientemente, Titato y colaboradores (77,78) reportaron LD de 0.8 a 30 $\mu\text{g/L}$, pero manejaron solamente 9 PAHs y los determinaron por HPLC con detector UV a dos longitudes de onda. Estos datos son similares a los obtenidos en este trabajo por HPLC (0.41 a 21 $\mu\text{g/L}$).

5.3.5 Límite de cuantificación

El límite de cuantificación (LC) también llamado "límite de determinación", se considera como la mínima concentración de analito que puede ser determinada o cuantificada con aceptable precisión y exactitud bajo las condiciones operacionales del método. Los valores que se presentan en las tablas 14, 15 y 25, están basados en los criterios de Miller y Miller (71).

Los LC obtenidos en este trabajo para la validación instrumental por GC/MS tienen valores de 84.51 a 267.57 ng/mL, mientras que los obtenidos por HPLC van de 1.23 a 63.56 ng/mL. En general los artículos de referencia consultados mencionan los LD, pero no los LC, por lo que resulta difícil establecer comparaciones con los datos publicados.

De nuevo, Titato *et al.* (77) reportaron LC para el sistema HPLC de 2.6 a 99.9 $\mu\text{g/L}$, sus LC son similares a los obtenidos en este trabajo (1.23 a 63.56 $\mu\text{g/L}$), pero ellos manejaron solamente 9 PAHs.

5.3.6 Robustez

Los métodos desarrollados no son robustos, se debe tener un riguroso control de las condiciones de operación descritas. En HPLC se debe tener especial cuidado con la temperatura de la columna y con ello de la temperatura ambiente del laboratorio donde se encuentra el cromatógrafo; además las señales del cromatograma se afectan con el flujo de la fase móvil, la proporción de los solventes, el programa de gradiente y el programa de fluorescencia. La temperatura también es fundamental en GC/MS, junto con el flujo de gas acarreador y todas las demás condiciones descritas. No fue necesario hacer un diseño de experimentos para inferir que los métodos que se aplicaron no son robustos.

5.4 Evaluación de los sistemas de extracción

5.4.1 Extracción en fase sólida

Como se aprecia en la tabla 17, para la extracción en fase sólida en discos aplicada a blancos fortificados con los 16 PAHs en concentraciones de 0.75 µg/L y determinados por GC/MS, se obtuvieron recuperaciones desde 25% para el naftaleno hasta 95% para el benzo(a)antraceno, con una media de recuperación de 65% para los 16 analitos. La precisión que se obtuvo va desde 6% RSD para el benzo(b)fluoranteno hasta 28%RSD para el naftaleno.

La revisión de la tabla 18, para la extracción en fase sólida en discos aplicada a blancos fortificados con los 16 PAHs en concentraciones de 0.030 a 1.50 µg/L y determinados por HPLC/FLU-UV, muestra que se obtuvieron recuperaciones desde 37% para el Dibenzo(a,h)antraceno) hasta 99% para el fluoranteno, con una media de recuperación de 71% para los 16 analitos, con precisiones inferiores a 16%RSD.

La comparación de las tablas 17 y 18 muestra que hubo mayor exactitud y precisión por cromatografía de líquidos. Debido a que HPLC/FLU-UV permite detectar concentraciones menores de PAHs que GC/MS, a que se obtuvieron mayores porcentajes de recuperación de los analitos y menores coeficientes de variación, se seleccionó esta técnica (HPLC) para comparar la eficiencia en la etapa de extracción usando SPE con discos y columnas.

La revisión de la tabla 19 muestra que los porcentajes de recuperación en disco (56 a 96%) resultaron mayores que los obtenidos en columna (45 a 79%) para 5 blancos fortificados con los 16 PAHs en concentraciones de 0.05 a 2.50 µg/L, y empleando el cromatógrafo de líquidos con los detectores de fluorescencia y ultravioleta para la determinación de los PAHs.

Los resultados de recuperación de PAHs mediante SPE de este trabajo, son mejores que los reportados por otros autores (16, 42); similares a los de Martínez (10) y Titato (77,78), pero bajos comparados con los de García Falcón (41). A continuación se hacen algunos comentarios respecto a los trabajos de estos autores al compararlos con éste.

Kabzinski *et al.* (16) usaron SPE-HPLC/UV y obtuvieron recuperaciones de 28 a 104 %, ellos trabajaron con 16 PAHs en muestras de agua, pero cuantificaron algunos analitos por pares, de modo que obtuvieron solo 12 señales, además de que trabajaron con concentraciones de fortificación de 0.1 µg/mL de cada hidrocarburo, mientras que aquí fueron usados niveles de fortificación más bajos (0.05 a 2.5 µg/L) y se detectaron 16 señales.

Filipkowska *et al.* (42), reportaron recuperaciones muy inferiores (11-46%), comparadas con las de este trabajo (56-96%) para muestras de agua bidestilada fortificada con los 16 PAHs en concentración de 18 µg/L.

En el trabajo de Martínez *et al.* (10) las recuperaciones de 16 PAHs en agua con cartuchos SPE tuvieron valores de 35 a 113%. Ellos encontraron que el naftaleno y el acenafteno fueron los menos recuperados, lo cual coincide con los resultados de este trabajo, ellos lo atribuyen a que estos compuestos son los más volátiles.

García Falcón *et al.* (41) utilizaron SPE-HPLC/FLU para determinar 9 PAHs en muestras de agua y encontraron recuperaciones que resultaron mucho mejores (95 a 102%) que cuando usaron SPME. Para ellos, SPE en cartuchos superó a SPME en cuanto a precisión, recuperación y límites de detección. Los niveles de fortificación que manejaron fueron de 2.2 a 30 ng/L. García Falcón no trabajó con los PAHs más volátiles y trabajó un analito diferente, de modo que sólo trabajó con 8 PAHs de los 16 de este trabajo. García Falcón usó cartuchos de 360 mg y aquí se usaron de 1000 mg. Otro factor importante que influyó en sus resultados fue el uso de la máxima ganancia disponible en el cromatógrafo que utilizó. García Falcón trabajó con una ganancia de 1000, mientras que aquí se trabajó con la mínima ganancia del equipo que es de uno. Cabe señalar que en este trabajo también se probaron otras ganancias (sección 3.3.4) pero se observó que al incrementar la ganancia se incrementaba el ruido y con ello las interferencias, por lo cual se decidió trabajar con ganancia de uno.

Titato *et al.* (77, 78) reportaron recuperaciones de 66 a 91% por SPE, para 9 PAHs determinados por HPLC/UV; al comparar estos datos con los nuestros obtenidos por SPE-HPLC/FLU-UV, es importante especificar a qué niveles de fortificación se trabajó, Titato usó 10 µg/mL y nosotros usamos 0.05 a 2.50 µg/L. Es importante señalar que, en el desarrollo de este trabajo se observó que al aumentar la concentración de PAHs en las muestras de agua, se incrementó el porcentaje de recuperación.

La tabla 36 resume los datos mencionados en la comparación con otros autores para los resultados de SPE.

Tabla 36. Comparación de resultados obtenidos por varios autores para SPE de PAHs en agua.

Técnica/ Detector	Concentración de fortificación	No. PAHs	% R	% RSD	Referencia
HPLC/FLU-UV	0.05-2.50 µg/L	16	56-96	5-28	Este trabajo, Tablas 19 y 20
HPLC/UV	0.1 µg/mL	16	28-104	—	16
GC/MS/IT	18 µg/L	16	11-46	3-7	42
GC/MS-SIM	2 µg/L	16	35-113	0.5-13	10
HPLC/UV	10 µg/mL	9	66-91	4.8-5.6	77
HPLC/FLU	2.2 a 30 ng/L	9	95-102	1-4	41
HPLC/UV	10 µg/mL	9	66-91	5-9	78

%R = Porcentaje de recuperación.

Para la precisión de las extracciones por SPE en disco, en este trabajo se obtuvieron %RSD de 5 a 28, cumpliendo así para los 16 PAHs con el criterio de aceptación establecido por la EPA, de que sean inferiores a 30%. En cambio, para las extracciones en columna este criterio no se cumplió para 2 analitos (naftaleno y dibenzo(a,h)antraceno), como se señala en la tabla 20.

En resumen, en este trabajo, los resultados para SPE obtenidos con discos fueron más exactos y precisos que los obtenidos con columnas para llevar a cabo la extracción de los PAHs de blancos fortificados, por lo que se decidió pasar a la siguiente etapa, desarrollo del estudio piloto, usando SPE con discos como método de extracción.

5.4.2 Estudio piloto

El objetivo del estudio piloto fue aplicar a muestras reales las dos técnicas cromatográficas (HPLC/FLU-UV y GC/MS) usando la SPE con disco para el tratamiento de las muestras y, con base en los resultados que se obtuvieran en el estudio piloto, se seleccionaría una de las dos técnicas cromatográficas (gases o líquidos), para aplicarla al análisis de las muestras de agua obtenidas de las fuentes de abastecimiento de agua potable de la ciudad de Monterrey.

De las 8 muestras tomadas en el estudio piloto, sólo 2 mostraron señales para algunos PAHs en HPLC, en GC no se detectaron. Con el estudio piloto se consideró la posibilidad de que los niveles de concentración de PAHs en las muestras objeto de estudio, tal vez fueran menores a las concentraciones que se manejaron durante las pruebas para SPE referidas en las tablas 17 a 20; es decir, que se había probado la SPE para niveles de concentración relativamente altos con resultados satisfactorios, pero había que probar la SPE para niveles menores de concentración; entonces fue necesario realizar más extracciones, pero empleando concentraciones de fortificación menores a las que se habían usado, para tener la seguridad de que una señal de baja intensidad realmente representaba una baja concentración en la muestra y no una mala recuperación de los analitos.

Por tal motivo, se probó la extracción por medio de SPE en disco de 4 blancos fortificados en concentraciones de 0.010 a 0.500 µg/L y se determinaron los analitos por HPLC. Como se puede observar en la tabla 21 del capítulo 4, los resultados tuvieron una precisión aceptable para todos los analitos; pero las recuperaciones fueron muy bajas (48% en promedio) comparadas con las obtenidas al usar concentraciones mayores.

En este trabajo se observó que la recuperación de los PAHs disminuyó drásticamente al reducir las concentraciones en los blancos fortificados cuando empleamos discos C18 para la extracción en fase sólida. Fue entonces necesario buscar otra forma de extraer los analitos de las muestras de agua que permitiera recuperarlos en mayor porcentaje; uno de los métodos de referencia, el 550 de la EPA emplea extracción líquido-líquido para la determinación de PAHs en agua potable por HPLC-FLU-UV. Basados en esta referencia, se decidió probar la técnica de Extracción Líquido-Líquido con el propósito de mejorar la eficiencia de la extracción.

5.4.3 Extracción Líquido-Líquido

Con el propósito de mejorar la recuperación de analitos en la etapa de extracción, se hicieron pruebas con extracción líquido-líquido y, con la finalidad de no emplear grandes volúmenes de cloruro de metileno para la extracción, se cambió la cantidad de muestra: en lugar de usar 1000 mL y concentrar a un mililitro (como en SPE), se usaron 250 mL y se concentró a un mililitro, a 500 microlitros y a 250 microlitros. En todos los casos se obtuvieron buenas recuperaciones, pero se eligió recuperar en 250 microlitros de acetonitrilo, para conservar la condición inicial de concentrar mil veces los analitos en la solución de inyección con respecto a la muestra original. Se realizaron LLE en blancos fortificados y en muestras de agua de la Presa Rodrigo Gómez fortificadas para evaluar la eficiencia de la extracción mediante los porcentajes de recuperación, además de evaluar la precisión con 5 y 3 réplicas respectivamente. Se efectuaron extracciones a diferentes niveles de concentración y los resultados se discuten a continuación.

La tabla 22 muestra que los resultados obtenidos para la extracción líquido-líquido de blancos fortificados con los 16 PAHs en concentraciones de 0.010 a 0.500 µg/L y determinados por HPLC/FLU-UV, cumplen con los criterios de aceptación establecidos por la EPA. Se obtuvo un porcentaje de recuperación

promedio de 83.71, mientras que los valores individuales tienen un rango de 58.69-105.34%; la precisión presentó valores de 1.22 a 9.15 en porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD), para 15 analitos; sólo el naftaleno presentó un valor mayor.

En la tabla 23 se observa que los resultados de exactitud presentan un rango de 61 a 95% de recuperación y presentan RSD% de 4 a 14 para muestras de agua de la cortina de la Presa Rodrigo Gómez fortificada.

En la tabla 24 se aprecia que los porcentajes de recuperación fueron en general mayores de 70, excepto para el naftaleno, que presentó valores de 62 a 67%. La baja recuperación del naftaleno se atribuye a su alta volatilidad (10).

En resumen, después de analizar los resultados de las tablas 17 a 24, se puede afirmar que la extracción líquido-líquido resultó más eficiente que la extracción en fase sólida para este trabajo, ya que presentó mayor exactitud y precisión.

Los resultados de recuperación de PAHs mediante LLE aquí presentados son mejores que los reportados por otros autores (42, 77). A continuación se hacen algunos comentarios respecto a los trabajos de estos autores al compararlos con este trabajo.

(2005) Filipkowska *et al.* (42), emplearon muestras de agua bidestilada fortificada con los 16 PAHs en concentración de 18 µg/L y por LLE reportaron recuperaciones en un rango demasiado amplio (4-126%), comparadas con las de este trabajo (59-105%) para agua bidestilada fortificada.

(2005) Otro autor que trabajó LLE es Titato (77); sin embargo, de 9 analitos, sólo logró extraer 6 por LLE a un nivel de fortificación muy elevado (10 µg/mL) comparado con el que aquí se reporta (0.010-0.500 µg/L). Titato menciona en su trabajo que después de la extracción, llevó a sequedad la fase orgánica con

corriente de nitrógeno, y recuperó los PAHs en acetonitrilo. En el trabajo aquí desarrollado, la etapa de volatilización del solvente orgánico fue fundamental para evitar la pérdida de los 3 PAHs de menor peso molecular, de modo que se llevaba casi a sequedad e inmediatamente se recuperaba con acetonitrilo. A continuación se presenta una tabla que permite comparar los resultados de LLE encontrados en este trabajo con los obtenidos por Filipkowska (42) y por Titato (77, 78).

Tabla 37. Comparación de resultados obtenidos por varios autores para LLE de PAHs en agua.

Técnica/ Detector	Concentración de fortificación	No. PAHs	% R	% RSD	Referencia
HPLC/FLU-UV	0.010-0.50 µg/L Agua bidestilada	16	59-105	1-9	Este trabajo, Tabla 22
HPLC/FLU-UV	0.010-0.50 µg/L Agua de Presa	16	61-95	4-14	Este trabajo, Tabla 23
GC/MS/IT	18 µg/L Agua bidestilada	16	4-126	8	42
HPLC/UV	10 µg/mL Agua Milli-Q	9	85-98	7.7-8.5	77
HPLC/UV	10 µg/mL Agua Milli-Q	9	85-98	8.0-8.5	78

%R = Porcentaje de recuperación.

5.4.4 Exactitud

La exactitud de un método es la proximidad del valor medido al valor aceptado como verdadero en la muestra. Se puede realizar mediante la adición de los analitos a blancos de matriz y determinando el porcentaje de recuperación (73).

La recuperación de los 16 PAHs en este trabajo mediante LLE fue satisfactoria, ya que presentó recuperaciones de 80 a 90% para los diferentes niveles de fortificación empleados; además cumple el criterio de aceptación de la EPA, de que % RSD de las recuperaciones sean menores a 30%, (Tablas 22,23 y 24).

5.5 Validación del método de análisis por LLE-HPLC/FLU-UV

Para la validación del método LLE-HPLC/FLU-UV se usaron 10 intervalos de trabajo, el más bajo fue para antraceno y benzo(k)fluoranteno, de 2.50 a 12.50 ng/L; el más alto fue para el acenafteno, con concentraciones de 375 a 625 ng/L (Tabla 25).

Para poder evaluar la linealidad se calcularon los coeficientes de determinación para las curvas de calibración de cada uno de los 16 PAHs y para todos se obtuvieron valores mayores de 0.99. También se calculó % RSD de los 9 factores de respuesta y todos resultaron menores que 15, lo que significa que se cumplió con los criterios de aceptación establecidos por la EPA (<20%), (Tabla 25).

La precisión del método tuvo valores de 2 a 10 % RSD de las mediciones que se hicieron para cada analito, cumpliendo con esto el criterio de aceptación EPA de que sea menor que 15%, (Tabla 25).

La precisión del método desarrollado es comparable a la obtenida por Martínez *et al.* (10), quienes reportaron para SPE-GC/MS una repetibilidad de 0.5 a 6.0 %

RSD para la mayoría de los compuestos y 13% para el fluoranteno, valores cercanos a los aquí obtenidos por LLE-HPLC/FLU-UV (2.06 a 10.44% RSD, (Tabla 25). Es importante aclarar que Martínez manejó concentraciones de fortificación de 2.0 µg/mL y aquí se usaron concentraciones de 0.01 a 0.50 µg/mL.

Una medida de la exactitud es el porcentaje de recuperación de los analitos; en secciones anteriores se habló de los porcentajes de recuperación obtenidos durante las pruebas de SPE y LLE para blancos y agua de la Presa Rodrigo Gómez fortificada; es importante señalar que cada mes se evaluó la recuperación para cada una de las muestras fortificadas que se prepararon simultáneamente con las muestras sin fortificar, y siempre se obtuvieron valores superiores al 80% de recuperación.

5.6 Comparación con otros métodos

Los LD del método desarrollado en este trabajo van de 0.59 a 21.29 ng/L (Tabla 25), este último valor se obtuvo para el acenafteno, que es el analito más concentrado en las soluciones de trabajo; su concentración es 50 veces más elevada que la de otros analitos en la mezcla, (debido a que es la forma disponible comercialmente la mezcla de estándares certificados de los 16 PAHs), sin considerar al acenafteno, el intervalo de LD va de 0.59 a 8.99 ng/L; este último valor es para el acenaftileno, que es el que se detecta por UV porque no presenta fluorescencia y su concentración también es elevada; sin embargo, estos resultados son comparables a los de Martínez *et al.* (2004) (10), quienes reportaron LD de 0.1 a 15 ng/L para muestras de agua fortificadas con los 16 PAHs, sometidas a SPE y analizadas por GC/MS.

(2004) King *et al.* (38), utilizaron SPME-GC-MS para 16 PAHs en muestras de agua y encontraron LD de 1 a 29 ng/L, que también son similares a los LD del método desarrollado en este trabajo; sin embargo, al comparar los valores

individuales para el benzo(a)pireno, el LD aquí reportado es menor, lo mismo ocurre para otros 4 PAHs considerados carcinógenos y que son a los que más importancia se les da en la legislación europea.

(2004) Chen (11) usó SPME-HPLC/FLU para analizar 5 PAHs en agua y reportó LD de 2.3 a 6 ng/L; al comparar estos valores con los obtenidos con el método desarrollado en este trabajo, se observa que para 3 hidrocarburos (de los 5 que analizó Chen) los LD son similares a los obtenidos en este estudio.

(2004) García Falcón y colaboradores (41) reportaron LD de 3 a 37 ng/L para la determinación de 9 PAHs en agua por SPME-HPLC-FLU, y para SPE-HPLC-FLU encontraron LD de 0.05 a 0.7 ng/L. Aunque los resultados de LD para SPE reportados por García Falcón son menores que los obtenidos en este trabajo, es importante aclarar que ellos manejaron sólo 9 PAHs, que no trabajaron con los PAHs más volátiles y que para minimizar los niveles de detección usaron los valores máximos de ganancia y ranura del detector (1000 y 40 respectivamente); mientras que aquí se trabajó con la mínima ganancia del equipo que es de uno. Como se mencionó en la sección 3.3.4, en el desarrollo del método se probaron otros niveles de ganancia, pero se observó que al incrementar la señal, se incrementaba también el ruido y eso interfería en el análisis de algunos de los PAHs, por lo que se decidió trabajar con el nivel 1 de ganancia.

(1990) El método 550 de la EPA (26) presenta LD en el intervalo de 2 a 3300 ng/L, es importante aclarar que en este método 12 PAHs se detectan por FLU y para ellos los LD van de 2 a 162 ng/L; para los mismos compuestos, los LD de este trabajo para esos 12 PAHs van de 0.59 a 5.99 ng/L, (Tabla 25).

Con respecto a los límites de cuantificación obtenidos en este trabajo, en la tabla 25 se observa que el intervalo es de 1.76 a 63.86 ng/L, este último valor es para el acenafteno, ya se mencionó que este compuesto se encuentra en

una concentración muy elevada comparada con el resto de la mezcla de 16 PAHs; es normal entonces que se obtengan valores de LD y LC altos, puesto que su curva de calibración se manejó con concentraciones relativamente grandes. Si el objetivo fuera lograr LD y LC menores para este compuesto, sin tomar en cuenta a los demás PAHs, se tendría que manejarlo en concentraciones menores y se podrían utilizar las longitudes de onda de la figura 6 para maximizar la señal de fluorescencia.

Los LC obtenidos para el método (1.76 a 63.86 ng/L), estuvieron por debajo del límite máximo permitido por la Unión Europea para los PAHs, que es de 200 ng/L. Los LC obtenidos para el benzo(a)pireno (9.32 ng/L), se encuentran por debajo del límite máximo permitido por la EPA, que es de 200 ng/L. Los LC también fueron menores al límite establecido por la OMS, que considera al benzo(a)pireno como representativo de los PAHs y lo limita a un valor de 700 ng/L, por lo que el método desarrollado en este trabajo es aplicable para la determinación de PAHs en muestras de agua que provengan de las fuentes de abastecimiento de agua potable.

5.7 Estudio ciego

El estudio ciego se hizo para evaluar la confiabilidad del método. En el análisis de la muestra ciega se lograron detectar y cuantificar los 16 analitos; se obtuvo en promedio un error menor al 10%, lo cual indica que el método tiene una exactitud aceptable, (Tabla 26).

5.8 Aplicación del método seleccionado a muestras reales

El estudio piloto permitió seleccionar LLE para la primera etapa del tratamiento de muestra, debido a que en nuestras pruebas resultó más eficiente que SPE; para la etapa de concentración se decidió usar nitrógeno gas porque es la forma más sencilla de volatilizar el cloruro de metileno comparado con Kuderna-Danish, además de que requiere menos transferencias y manipulación de la

muestra (comparado con el Kuderna) y por lo mismo, menor probabilidad de pérdida de la muestra (excepto para el naftaleno). Para la etapa de medición, se eligió a la cromatografía de líquidos debido a que presentó menores niveles de detección comparada con GC.

Como se mencionó en el capítulo 3, la información de cuáles son las fuentes de abastecimiento de agua potable de la ciudad de Monterrey, fue proporcionada por Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey, I.P.D. Con base en esa información, se establecieron los sitios de muestreo, los cuales se presentan en la tabla 27. Los tiempos transcurridos para el análisis son los recomendados por la EPA, para evitar la degradación de las mismas. Los frascos de vidrio oscuro se usaron para evitar descomposición fotolítica, de acuerdo al método 550 de la EPA.

5.9 Resultados generales de las muestras de 12 meses

Las muestras de agua que se tomaron durante un periodo de 12 meses en los sitios descritos en la tabla 27, en general presentaron señales sólo para 3 analitos de los 16, que son: naftaleno, fluoreno y fenantreno, cuyos límites de cuantificación son 10.04, 3.06 y 5.66 ng/L; es importante aclarar que ninguno de los tres está clasificado como carcinógeno y que en ninguno de los 12 meses fluoreno y fenantreno alcanzaron niveles superiores al LC, y que con mucha frecuencia para ellos se reportó N.D. (no detectable) o <LD. El único analito que alcanzó, algunos meses, valores cuantificables fue el naftaleno, pero se encontró en concentraciones menores al límite máximo permitido por la Unión Europea para PAHs totales (200 ng/L).

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 Conclusiones

1. Se desarrolló un método cromatográfico que es aplicable a la determinación de PAHs en fuentes de abastecimiento de agua potable.
2. El método desarrollado permite detectar los analitos de interés a niveles de concentración inferiores a los estipulados en regulaciones internacionales (UE, OMS, EPA).
3. Los niveles de PAHs en las fuentes de abastecimientos estudiadas están dentro de las normas internacionales, pues no se detectaron señales de ningún PAH clasificado como carcinógeno.

6.2 Perspectivas

1. Proponer el método desarrollado a la SEMARNAT para que se considere su difusión y aplicación a nivel nacional.
2. Presentar el método desarrollado a Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey, para que considere su aplicación en el agua potable y sus fuentes de abastecimiento.
3. Investigar la presencia de PAHs en otras matrices ambientales, tales como sedimentos.
4. Optimizar la extracción en fase sólida.

REFERENCIAS

1. Soniassy R., Sandra P., Schlett C. Water Analysis Organic Micropollutants. Hewlett Packard Company, Germany, (1994).
2. Priority Pollutants (Clean Water Act), EPA, Office of Water. Water Quality Standards Database.
http://oaspub.epa.gov/wqsdatabase/wqsi_epa_criteria.rep_parameter
3. Harvey, R.G. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemistry and carcinogenicity. Cambridge monographs on cancer research. Cambridge University Press, pp. 1-95. (1991)
4. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). Porcentaje de defunciones por sexo y principales causas 1990-2003. (www.inegi.gob.mx).
5. Gundel L.A., Mahanama K.R.R., and Daisey J.M. Semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental tobacco smoke: cleanup, speciation, and emission factors. Environ. Sci. Technol. 29: 1607-14 (1995).
6. Gmeiner G., Stehlik G., and Tausch H. Determination of seventeen polycyclic aromatic hydrocarbons in tobacco smoke condensate. J. Chromatogr. A. 767: 163-69 (1997).
7. Zha Q., Qian N.X., and Moldoveanu S.C. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the particulate phase of cigarette smoke using a gas chromatographic-high-resolution mass spectrometric technique. J. Chromatogr. Sci. 40: 403-08 (2002).
8. Stanley S., Percival C.J., Auer M., Braithwaite A., Newton M.I., McHale G., Hayes W. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using quartz crystal microbalances. Anal. Chem. 75, 1573-1577. (2003).

9. Moret S., and Conte L.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *J. Chromatogr. A.* 882: 245-53 (2000).
10. Martinez E., Gros M., Lacorte S., Barceló D. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *J. Chromatogr. A.* 1047: 181-188 (2004).
11. Chen H.W. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction and liquid chromatography. *Anal. Sci.* 20: 1383-88 (2004).
12. World Health Organization, Guidelines for Drinking Water Quality-Recommendations, Geneva, 1: 15-16. (1998).
13. L. H. Keith, Environmental Sampling and Analysis – A Practical Guide, Lewis Publishers, Chelsea, (1992).
14. MSDS Naphtalene, <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml>.
15. MSDS Anthracene, <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml>.
16. Kabzinski A.K.M., Cyran J., Juszczak R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water (including drinking water) of Łódź. *Polish J. Environ. Stud.* 11(6): 695-706 (2002).
17. Maskaoui, K., Zhou J.L., Hong H.S., Zhang Z.L. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong river estuary and western Xiamen Sea, China. *Environ. Pollut.* 118: 109-122. (2002).
18. Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on Pollution Caused by Certain Dangerous Substances Discharged into the Aquatic Environment of the Community Official J.L 129, 0023-0029. (1976).
19. Propuesta de Directiva del Consejo relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (95/C 131/03), D.O.C.E. No. C 131/5-No. 131/24 (Spain), Brussels, (1995).
20. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy Official J. L 327, 22, 0001-0073. (2000).

21. Directive 98/83/EC, 1998, Official Journal of the European Communities L-330 (5th December, 1998), Council Directive relative to the quality of waters intended for human consumption. (1998).
22. Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of November 2001 Establishing the List of Priority Substances in the Field of Water Policy and Amending Directive 2000/60/EC (Text with EEA relevance) Official J. L. 331, 0001-0005. (2001).
23. Pontius F. W. An update of the federal regulations, J. of the AWWA, 88(3): 36-46. (1996).
24. Regulation 459/00- Drinking Water Protection, made under the Ontario Water Resources Act, in Ontario Gazette, August 26, Queen's Printer on Ontario, Toronto, (2000).
25. NOM-127-SSA1-1994. "Salud Ambiental, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para potabilización". México. (1994).
26. Hodgeson, W.J. Bashe and T.V. Baker, Method 550. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-liquid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection. U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, (1990).
27. Eichelberger J.W., Behymer T.D., Budde W.L. Method 525: Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry. U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, (1988).
28. Kayali M.N., Rubio-Barroso S., Becerro Roldán C., and L.M. Polo-Diez L.M. Rapid determination of PAHs in drinking water samples using SPE and HPLC with programmed fluorescence detection. J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 19(19): 3135-46 (1996).
29. Urbe I., Ruana J. Application of solid phase extraction discs with a glass fiber matrix to fast determination of PAHs in water. J. Chromatogr. A. 778: 337-45 (1997).

30. Crozier P.W., Plomley J.B., Matchuk L. Trace level analysis of PAHs in surface waters by SPE and gas chromatography-ion trap mass spectrometry (GC-ITMS). *Analyst*, 126: 1974-79 (2001).
31. Nirmaier H.P., Fischer E., Meyer A., and Henze G. Determination of PAHs in water samples using HPLC with amperometric detection. *J. Chromatogr. A*. 730: 169-75 (1996).
32. Nanqin L., Hian K.L. Solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water. Negative effect of humic acid. *J. Chromatogr. A*. 921: 255-63 (2001).
33. Rodrigues R., Lacerda C.A., Lancas F.M. Coating of Solid-Phase Microextraction Fibers with Chemically Bonded Silica Particles: Selective Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Drinking Water Samples. *J. Chromatogr. Sci.* 40: 489-494 (2002).
34. Popp P., Bauer C., Möder M., Paschke A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewaters by off-line coupling solid-phase microextraction with column liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*. 897: 153-59 (2000).
35. Doong R.A., Chang S.M., Sun Y.C. Solid Phase microextraction for the determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *J. Chromatogr. A*. 879: 177-88 (2000).
36. Doong R.A., Chang S.M., Sun Y.C. Solid phase microextraction and headspace solid phase microextraction for the determination of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil samples. *J. Chromatogr. Sci.* 38: 528-34 (2000).
37. Hou L., Lee H.K. Application of static and dynamic liquid-phase microextraction in the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*. 976: 377-85 (2002).
38. King A.J., Readman J.W., and Zhou J.L. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction –gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 523: 259-67 (2004).

39. Bagheri H., and Salemi A. Coupling of a modified in-tube solid phase microextraction technique with high performance liquid chromatography-fluorescence detection for the ultra-trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Chromatographia*. 59: 501-05 (2004).
40. US EPA Method 3535. Revision 0. Solid-Phase Extraction (SPE), December 1996. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio, 45268.
41. García-Falcón M.S., Pérez-Lamela M., and Simal-Gándara J. Comparison of strategies for extraction of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons from drinking waters. *J. Agric. Food Chem.* 52: 6897-6903 (2004).
42. Filipkowska A., Lubecki L., Kowalewska G. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. *Anal. Chim. Acta.* 547: 243-254 (2005).
43. US Environmental Protection Agency. Method 610. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. 40 CFR Part 136. 43344, Federal Register 49, No. 209, (1994).
44. APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. American Public Health Association: Washington, D.C., pp. 6-103 and 6-108. (1995).
45. Ontario Ministry of the Environment. The determination of polyaromatic hydrocarbons (PAH) in water by solid phase extraction (SPE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (SPEMS-E3399A), Ontario Ministry of the Environment, Laboratory Services Branch, Etobicoke, Canada, (1997).
46. Messer D.C. and Taylor L.T. Method development for the quantitation of trace polyaromatic hydrocarbons from water via solid-phase extraction with supercritical fluid elution. *J. Chromatogr. Sci.* 33: 290-296. (1995).
47. Lázaro E., San Andrés M.P., Vera S. Determination of five polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous micellar media by fluorescence at room temperature. *Anal. Chim. Acta*, 413: 159-166. (2000).

48. Amador-Hernández J., Fernández-Romero J.M., Luque de Castro M.D. Flow injection screening and semiquantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by laser induced spectrofluorimetry-chemometrics. *Anal. Chim. Acta*, 448: 61-69. (2001).
49. Hagestuen E.D., Campiglia A.D. New approach for screening of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Talanta*, 49: 547-560. (1999)
50. Whitcomb J.L., Campiglia A.D. Screening potential of solid-phase extraction and solid surface room temperature fluorimetry for polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Talanta*, 55: 509-518. (2001).
51. Miege C, Dugay J., Hennion M.C. Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *J. Chromatogr. A*, 995: 87-97. (2003).
52. Tomaniová M., Hajslová J., Pavelka Jr. J., Kocourek V., Holadová K., Klimová I. Microwave-assisted solvent extraction – a new method for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons from plants. *J. Chromatogr. A*, 827: 21-29. (1998).
53. Sienra M. del R., Préndez M. M., Romero R. Metodología para la extracción, fraccionamiento y cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en material particulado urbano. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 47 (4), Concepción, (2002).
54. Monserrate M., Olesik S.V., Evaluation of SFE-CO₂ and methanol-CO₂ mixtures for the extraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from House Dust. *J. Chromatogr. Sci.* 35: 82-90. (1997).
55. Jiang T., Guan Y. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives by on-line coupled packed-capillary high-performance liquid chromatography-high-temperature gas chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* 37: 255-262. (1999).

56. Cam D., Gagni S., Meldolesi L., Galletti G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment using solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. Sci.* 38: 55-60. (2000).
57. Miller J.S. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by spectrofluorimetry. *Anal. Chim. Acta*, 388: 27-34. (1999).
58. Kayali M.N., Rubio-Barroso S., Polo-Diez L.M., Rapid PAH determination in urban particulate air samples by HPLC with fluorometric detection and programmed excitation and emission wavelength pairs. *J. Chromatogr. Sci.* 33: 181-185.(1995).
59. Guiteras J., Beltrán J.L., Ferrer R. Quantitative multicomponent analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Anal. Chim. Acta.* 361: 233-240. (1998).
60. Cortazar E., Zuloaga O, Sanz J., Raposo JC, Etxebarria N., Fernandez LA. MultiSimplex optimisation of the solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples. *J. Chromatogr. A*, 978 (1-2): 165-75. (2002).
61. Nguyen An-Lac, Luong John H.T. Separation and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction/cyclodextrin-modified capillary electrophoresis. *Anal. Chem.* 69: 1726-1731. (1997).
62. Wittkamp B.L., Hawthorne S.B. Determination of aromatic compounds in water by solid phase microextraction and ultraviolet absorption spectroscopy. 1. Methodology. *Anal. Chem.* 69: 1197-1203. (1997).
63. Yu Liu, Lee M.L. Solid-phase fibers coated with HPLC chemically bonded silica stationary phases. *Anal. Chem.* 69: 5001-5005. (1997).
64. Díaz Moroles N. E., Análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua potable mediante cromatografía de gases con detector selectivo de espectrometría de masas. Tesis de Maestría, UANL, (2000).

65. Ramírez Villarreal E. G., Determinación de compuestos aromáticos polinucleares a bajas concentraciones en agua por CLAR. Tesis de Maestría UANL, (2001).
66. Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey, I.P.D. Dirección de Operaciones.
67. SEMARNAT-INE-2002. Demandas específicas del sector ambiental. <http://www.ine.gob.mx/tema2.html>.
68. Pradeau. Análisis Químicos Farmacéuticos de Medicamentos. Capítulo 5. Validación de un método analítico, pp. 112-140. Colección Textos Politécnicos, Serie Ciencias de la Salud. Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, (1998).
69. Quattrocchi O.A., Albelaira de A.S.I., Laba R.F. Introducción a la HPLC Aplicación y Práctica. Artes Gráficas Farro S.A. Buenos Aires, pp. 312-315, 324-326. (1992).
70. ICH. Validation of Analytical Procedures: Methodology Topic Q2B. Note for Guidance on Validation of Analytical Procedures. The European Agency for Evaluation of Medicinal Products, Human Medicines Evaluation Unit. London, (1996).
71. Miller N. J., Miller J. C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4ª. Edición, Ed. Pearson, Madrid, pp. 112-155. (2002).
72. IUPAC. Guideline for Calibration in Analytical Chemistry- Part 1. Fundamentals and Single Component Calibration. Commission on General Aspects of Analytical Chemistry. Pure and Applied Chemistry., 70: 993-1014. (1998).
73. Green J. Mark. A Practical Guide to Analytical Method Validation. Analytical Chemistry, 68: 305A-309A. (1996)
74. Keith Lawrence H. Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods. Second Edition. CRC Press, Inc., USA, (1996).
75. NOM-014-SSA1-1993. "Procedimientos sanitarios para el muestreo de Agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados". México. (1993).

76. McMaster M., McMaster C. *GC/MS A Practical User's Guide*. Wiley-VCH, New York, USA, pp. 76-77. (1998).
77. Titato G. M., Lancas F. M. Comparison between different extraction (LLE and SPE) and determination (HPLC and capillary-LC) techniques in the analysis of selected PAHs in water samples. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, 28:3045-3056, (2005).
78. Titato G. M., Lancas F. M. Optimization and validation of HPLC-UV-DAD and HPLC-APCI-MS methodologies for the determination of selected PAHs in water samples. *J. Chromatogr. Sci.* 44: 35-40. (2006).

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Nora Emma Díaz Moroles

**Candidata para el grado de Doctora en Ciencias
con Especialidad en Química Biomédica**

**Tesis: DESARROLLO, VALIDACIÓN Y APLICACIÓN DE MÉTODOS
CROMATOGRÁFICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN FUENTES
DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE DE LA CIUDAD DE
MONTERREY**

Área de Estudio: Química Biomédica

Biografía:

Datos Personales: Nacida el 1 de mayo de 1957 en Monterrey N.L.; hija del Sr. Jacinto Díaz González y la Sra. Damiana Moroles Ortiz.

Escolaridad:

- Obtención del Título de Licenciada en Química Industrial, en la Facultad de Ciencias Químicas-UANL (1978).
- Obtención del grado de Maestría en Ciencias con Especialidad en Química Analítica, en la Facultad de Ciencias Químicas -UANL (2000).

Experiencia Profesional:

- Auxiliar del Laboratorio de Química Analítica en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León desde 1977.
- Maestra por horas en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León desde 1978.
- Maestra de tiempo completo de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León desde 1981.



DONATIVO

