

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA MEDICIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS EN EL ANÁLISIS DE MUESTRAS DE AGUA POR MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA AUTOMÁTICO Y CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECCIÓN SELECTIVA DE MASAS

Wilson de Jesús Serna Gómez^{1, 4, 5}, Gustavo Antonio Peñuela Mesa^{2, 4, 5},
Carlos Alberto López Córdoba^{3, 4}

¹ M.Sc. (c) en Ingeniería con énfasis en ambiental, Grupo Diagnóstico y Control de la Contaminación, GDCON, Facultad de Ingeniería, Profesional de Laboratorio, Empresas Públicas de Medellín E.S.P, wilson.serna@epm.com.co

² Doctor en Ingeniería con énfasis en ambiental, docente e investigador Facultad de Ingeniería, Director del GDCON, Facultad de Ingeniería, gustavo.penuela413@gmail.com

³ M.Sc. en Ciencias Químicas, docente Facultad de Ciencias Químicas, carlopez.udea@gmail.com

⁴ Universidad de Antioquia, U de A, Medellín, Colombia.

⁵ Sede de Investigación Universitaria, SIU, carrera 53 N° 61 – 30, Medellín, Colombia.

RESUMEN

Muchas decisiones importantes se basan en los resultados de análisis químicos, es el caso de la estimación de rendimientos ó de verificación de especificaciones o límites legales de materiales. Debido a esto cada vez hay mayor presión sobre los químicos para demostrar la calidad de sus resultados y su aptitud para el uso. Uno de los principales parámetros metroológicos que demuestra esta capacidad, es la incertidumbre de la medición. Su estimación no es una tarea fácil debido a los múltiples factores que influyen en su cálculo, para lo cual se requiere un buen conocimiento en metrología y de algunos conceptos estadísticos. En este estudio se evaluó la incertidumbre en el análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en muestras de agua natural y potable, en un método para el prestador del servicio de agua potable en el Valle de Aburrá (Colombia), que utiliza la técnica de preparación de muestra por microextracción en fase sólida (SPME) automática por inmersión, y su posterior separación y detección por cromatografía de gases con detector selectivo de masas. Este trabajo da respuesta a este requisito, establecido en la norma ISO-IEC 17025 para la acreditación de laboratorios de ensayo.

Palabras clave: Incertidumbre (U), microextracción en fase sólida (SPME), cromatografía de gases-detector selectivo de masas (GC-MS), Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP).

Recibido: 15 de octubre de 2012.

Aceptado: 02 de diciembre de 2012.

Received: October 15th, 2012.

Accepted: December 2nd, 2012.

ESTIMATION OF THE UNCERTAINTY IN THE MEASUREMENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE ANALYSIS OF WATER SAMPLES BY AUTOMATIC SOLID PHASE MICROEXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY WITH MASS SELECTIVE DETECTION

ABSTRACT

Many important decisions are based on the results of chemical analyses as in the case of calculating yields of a reaction or in the verification of specifications or legally allowed limits of certain materials. Thus, there is increasing pressure on chemists to demonstrate the quality of their results and the adequacy of these for their use. One of the main metrological parameters used to demonstrate this capability is the uncertainty of a measurement. The estimation of uncertainty is not an easy task due to the many factors influencing its calculation, and requires a sound knowledge of metrology and statistical concepts. In this work, the uncertainty in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in samples of natural and potable water was determined for the service provider of drinking water in the Valle de Aburrá (Colombia), using a method based on the technique of automatic Solid Phase Micro Extraction (SPME) by immersion for sample preparation, followed by separation and analysis by gas chromatography with a selective mass detector. This corresponds to the requirements for test laboratory certification according to the specification ISO-IEC 17025.

Keywords: Uncertainty (U), solid phase micro extraction (SPME), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).

1. INTRODUCCION

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) comprenden un amplio grupo de compuestos orgánicos que contienen dos o más anillos aromáticos fundidos. Se producen por combustión incompleta de materia orgánica, lo cual ocurre durante la quema de bosques, de basuras y de tabacos, en la combustión de motores y en actividades relacionadas con la industria del petróleo, de los lubricantes y del carbón [1-5]. Se estima que en Europa son liberados anualmente al ambiente más de 14 mil toneladas de HAP y en Estados Unidos más de 8 mil [6]. Este grupo de compuestos son potencialmente cancerígenos, mutagénicos y con propiedades disruptoras endocrinas, y aunque no es común encontrarlos a concentraciones elevadas en el agua, su toxicidad y las exigencias legales, justifica su control [4, 7-9].

En Colombia, en el decreto 1575 del 2007, por el cual se establece el Sistema para la Protección y Control de la Calidad del Agua para Consumo Humano, se admite un valor máximo de 10 $\mu\text{g/L}$ en HAP y las empresas prestadoras de este servicio público, los deben monitorear en sus programas de verificación de calidad, con métodos de análisis acreditados [10], lo que indica, entre otros aspectos, de acuerdo a la norma ISO 17025, que debe estimarse la incertidumbre de medición [11].

La incertidumbre, U , es un parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pueden atribuirse razonablemente al mensurando, es considerada como una medida metrológica fundamental, y su estimación pretende considerar todas las posibles fuentes de error que aportan en el resultado final de medida [12-16]. En la literatura se reportan diferentes estrategias para su estimación, tales como la ISO, a partir de los datos de validación ó de resultados de pruebas interlaboratorios. De ellos el enfoque ISO es el más fuerte, debido a los detalles tenidos en cuenta para la estimación de las posibles fuentes de incertidumbre asociadas al método de análisis [12, 13, 16, 17].

En este estudio se evaluó con el método ISO, la U_E de HAP en el análisis en muestras de agua, por la técnica de microextracción en fase sólida automática, SPME, y su posterior detección y cuantificación por cromatografía de gases con detector selectivo de masas, GC-MS. En el caso de

la SPME, los analitos de la muestras son adsorbidos en la superficie de una fibra de silica recubierta a determinada temperatura, efecto salino, tiempo, velocidad de agitación (entre otros), luego desorbidos en el puerto de inyección del cromatógrafo. La SPME es una técnica de relativo bajo costo, selectiva, flexible, tiene potencial de automatización, usa pequeños volúmenes de solventes, lo que disminuye el impacto ambiental y el riesgo a la salud del analista. En la Fig. 1 se observan los equipos usados durante el proyecto, en los laboratorios de Empresas Públicas de Medellín E.S.P.



Fig. 1: GC-MS con Combi PAL para SPME automática

2. PASOS A SEGUIR PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN, U , CON LA METODOLOGÍA ISO

Este enfoque se divide en cinco (5) etapas:

- ETAPA 1: Especificar la medida.
- ETAPA 2: Identificar las fuentes de incertidumbre.
- ETAPA 3: Cuantificar las fuentes de incertidumbre.
- ETAPA 4: Calcular la incertidumbre combinada del método.
- ETAPA 5: Calcular la incertidumbre expandida

Finalmente es conveniente la elaboración de un gráfico que permita observar el peso relativo de cada fuente de incertidumbre respecto a las demás, y tomar decisiones en caso de ser necesario, de cual fuente atacar para reducir el valor de la U_E del método a los niveles requeridos.

2.1 Etapa 1, especificar la medida

En esta etapa se establece la fórmula que relaciona las variables de entrada. Esta expresión es conocida como el mensurando, y en general corresponde en los laboratorios de análisis químico a:

$$C = \frac{p * q}{r} \quad (1)$$

De la forma de la ecuación (1) se concluye que el cálculo de $U_{(Analito)}$ en el área química es con varios factores.

La ecuación (1), para el caso de este estudio en cromatografía, corresponde a:

$$C_{muestra} = \frac{C_{estandar} * A_{muestra}}{A_{estandar}} \quad (2)$$

Donde:

$C_{muestra}$ = Concentración del analito en muestra
 $C_{estandar}$ = Concentración del analito en estándar
 $A_{muestra}$ = Área del analito en la muestra
 $A_{estandar}$ = Área del analito en el estándar

2.2 Etapa 2, identificar las fuentes de incertidumbre

Para el desarrollo de esta etapa es necesario conocer el mensurando, el principio del método y el procedimiento de medición.

2.3 Etapa 3, cuantificar las fuentes de incertidumbre

En esta etapa se evalúa la incertidumbre tipo A (U_A), que es estadística y se define como la desviación estándar experimental de la media, y la incertidumbre tipo B (U_B), la cual se cuantifica usando información externa u obtenida por experiencia. Estas fuentes de información pueden ser, certificados de calibración, manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento, normas o literatura, entre otras [12-14].

2.4 Etapa 4: calcular la incertidumbre combinada, u_c , del método

Con los valores de las incertidumbres combinadas de las fuentes identificadas, se procede al cálculo de la incertidumbre combinada del método.

Como se indicó en la etapa 1, el cálculo de $U_{C(Analito)}$ en cromatografía es con varios factores, y corresponde a la ecuación (2), citada en el numeral 2.1:

$$C_{muestra} = \frac{C_{estandar} * A_{muestra}}{A_{estandar}} \quad (2)$$

De la ecuación (2) se puede demostrar vía derivada de un cociente y ecuaciones simultáneas que la U_C combinada del método, U_C , es:

$$U_{C(Analito)} = C * ((U_{C(C_{estandar})}/C_{estandar})^2 + (U_{C(A_{muestra})}/A_{muestra})^2 + (U_{C(A_{estandar})}/A_{estandar})^2)^{1/2} \quad (3)$$

Donde:

$U_{C(Analito)}$: Incertidumbre combinada del método
 C : Concentración del analito en muestra
 $U_{C(C_{estandar})}$: U combinada al preparar el estándar
 $C_{estandar}$: Concentración nominal del estándar
 $U_{C(A_{muestra})}$: U combinada al leer Área muestra
 $A_{muestra}$: Área nominal obtenida para la muestra
 $U_{C(A_{estandar})}$: U combinada al leer Área estándar
 $A_{estandar}$: Área nominal obtenida para el estándar

De la ecuación (3) se infiere que el cálculo de la U_C del método, es la raíz cuadrada de la sumatoria acumulada de los cuadrados del cociente entre la U_C de cada fuente y el valor nominal usado para su estimación.

2.5 Etapa 5, calcular la incertidumbre expandida, u_E

Para este cálculo, se multiplica la incertidumbre combinada, U_C , por un factor de cobertura seleccionado, k , que en general es 2, para un nivel de confianza del 95%.

$$U_{E(Analito)} = k * U_{C(Analito)}, k = 2 \quad (4)$$

Donde:

$U_{E(Analito)}$: Incertidumbre expandida del método
 k : factor de cobertura, en general es 2
 $U_{C(Analito)}$: Incertidumbre combinada del método

3. APLICACIÓN DEL MÉTODO ISO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA U_E DE HAP, EJEMPLO CON EL NAFTALENO

Para minimizar la longitud innecesaria del artículo, sólo se describe la estimación de U para el Naftaleno (Los detalles están disponibles en el material complementario). La U del resto de HAP tiene un procedimiento similar.

3.1 Etapa 1, definir el mensurando.

Es un método cromatográfico, por tanto:

$$C_{\text{Naftaleno en muestra}} = \frac{C_{\text{Naftaleno estándar}} * A_{\text{Naftaleno muestra}}}{A_{\text{Naftaleno estándar}}} \quad (5)$$

Donde:

$C_{\text{Naftaleno en muestra}}$ = Concentración Naftaleno en muestra

$C_{\text{Naftaleno en estándar}}$ = Concentración Naftaleno en estándar

$A_{\text{Naftaleno en muestra}}$ = Área Naftaleno en muestra

$A_{\text{Naftaleno en estándar}}$ = Área Naftaleno en estándar

3.2 Etapa 2, identificar fuentes de U

De la ecuación (5) se identifican fuentes de incertidumbre, en cromatografía, al preparar los estándares para la cuantificación, al obtener el área del corrido cromatográfico de la muestra y el estándar y al medir la cantidad de muestra ó de estándar para el análisis.

El desarrollo de esta etapa se debe ilustrar con un diagrama del proceso de análisis, seguido de un diagrama causa/efecto en el que se identifiquen las fuentes de U , ver las Fig. 2 y 3.

La Fig. 2. Indica, entre otras cosas, que la U del estudio de precisión, U_{QC} , a nivel bajo y alto, contiene la U por curva de calibración, por muestreo, por materiales y por equipos.

3.3 Etapa 3, cuantificar fuentes de U

Para la estimación de la U_C de cada fuente identificada, se deben aplicar los 5 pasos del procedimiento ISO.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las U_C , estimadas con mínimo seis, 6, replicas, en cada caso. (Los detalles de cálculo están en el material complementario).

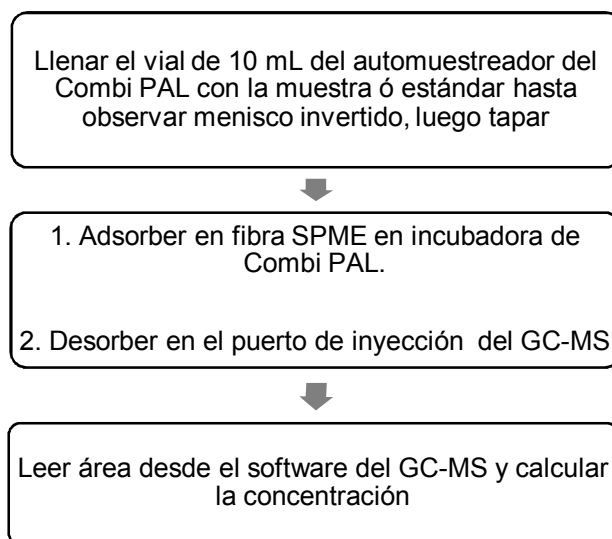


Fig. 2. Etapas para el análisis de HAP por SPME automático y GC-MS

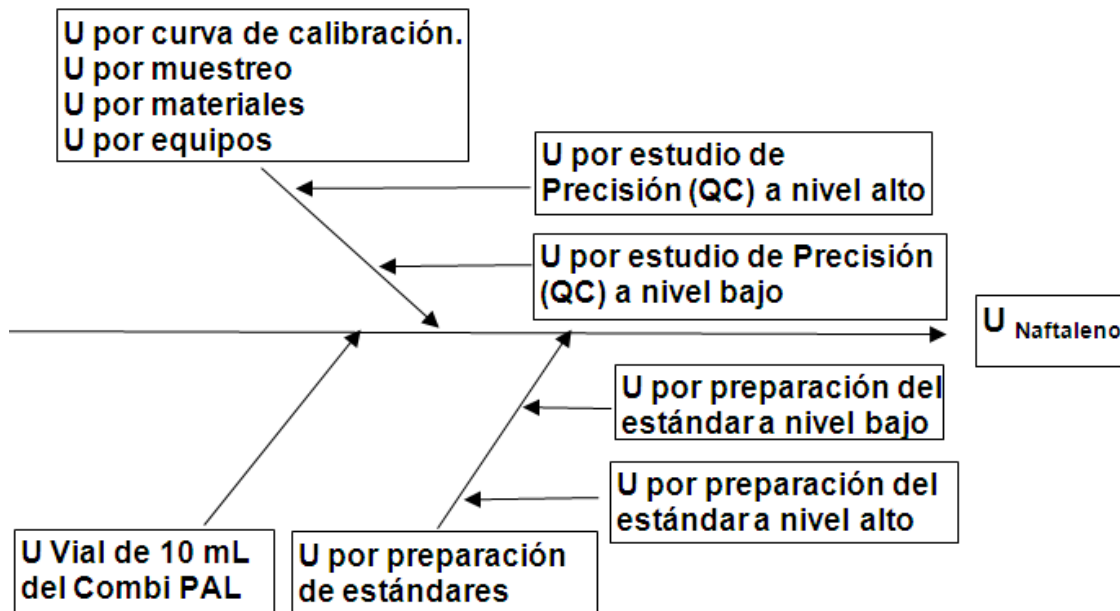


Fig. 3. Identificación de fuentes de U de medición en el análisis de Naftaleno.

Tabla 1. Resultados de U_C de cada fuente y valor nominal utilizado para su estimación.

Descripción	Valor	Unidades
$U_{C(\text{Vial})}$	+/-0,03	mL
$V_{(\text{vial})}$	11,0	mL
$U_{C(\text{Estándar trabajo de nivel bajo})}$	+/-0,08	$\mu\text{g/L}$
C: concentración nivel bajo	3	$\mu\text{g/L}$
$U_{C(\text{Estándar trabajo de nivel alto})}$	+/-0,26	$\mu\text{g/L}$
C: concentración nivel alto	10	$\mu\text{g/L}$
$U_{C(\text{QC})}$ precisión a nivel bajo	+/-0,11	$\mu\text{g/L}$
C: concentración nivel bajo	3	$\mu\text{g/L}$
$U_{C(\text{QC})}$ precisión a nivel alto	+/-0,33	$\mu\text{g/L}$
C: concentración nivel alto	10	$\mu\text{g/L}$

El nivel bajo se evaluó a 3 $\mu\text{g/L}$ y el alto a 10 $\mu\text{g/L}$.

A continuación se presenta como ejemplo, el cálculo de la incertidumbre por el estudio de precisión, $U_{C(\text{QC})}$, a nivel alto, las demás estimaciones están disponible en el material complementario.

3.3.1 Estimación de la $U_{C(\text{QC})}$ a nivel alto

La U_C del estudio de precisión del método, $U_{C(\text{QC})}$ es estimada con el valor de la desviación estándar de la media, SD de la media, del análisis de mínimo seis, 6, replicas, de un material de referencia, en

este caso estándar de HAP de Chem Service número de catalogo PPH-10M, que ha sido analizado por diferentes laboratoristas, en el mismo equipo, en diferentes fechas. Para este cálculo, es posible emplear los datos de las cartas de control ó los datos de la validación del método.

La Tabla 2, contiene los resultados de análisis de Naftaleno para la evaluación del $U_{C(\text{QC})}$.

$$.SD \text{ de la media} = \frac{SD}{\sqrt{n}} = +/- 0,33 \mu\text{g/L} \quad (6)$$

Donde:

.SD de la media: Desviación estándar de la media

.SD: Desviación estándar

.n: número de replicas

Por tanto la $U_{C(\text{QC})}$ precisión a nivel alto = +/- 0,33 $\mu\text{g/L}$

Otras incertidumbres calculadas y necesarias para obtener los resultados de la Tabla 1, fueron:

$$U_C (\text{Transferpipeta de 1 mL}) = +/- 0,0021 \text{ mL}$$

$$U_C (\text{Transferpipeta de 50 } \mu\text{L}) = +/- 0,00031 \text{ mL}$$

$$U_C (\text{Balón volumétrico de 5.0 mL}) = +/- 0,0126 \text{ mL}$$

$$U_C (\text{Balón volumétrico de 25.0 mL}) = +/- 0,0260 \text{ mL}$$

(Los detalles de cálculo están en el material complementario)

Tabla 2. Resultados de Naftaleno para la estimación de la $U_{C(QC)}$.

n (replicas)	µg/L Naftaleno
1	10,5
2	11,1
3	10,4
4	10,3
5	9,8
6	11,2
7	9,7
8	10,8
9	10,0
10	7,6
11	8,3
12	8,7

n	12
SD	1,133
MEDIA	9,871

3.4 Etapa 4, calcular la U_C del método

Como se indicó en el numeral 2.4, de la ecuación (3) se infiere que el cálculo de la $U_{C(Naftaleno)}$ en el método corresponde a:

$$U_{C(Naftal)} = C * ((U_{C(Vial)}/V_{vial})^2 + (U_{C(C\text{ est\aa n bajo})}/C_{bajo})^2 + (U_{C(C\text{ est\aa n alto})}/C_{alto})^2 + (U_{C(QC\text{ alto})}/C_{QC\text{ alto}})^2 + (U_{C(QC\text{ bajo})}/C_{QC\text{ bajo}})^2)^{1/2} \quad (7)$$

Para obtener la U_C del método, se reemplazan los valores de la U_C de cada fuente (Tabla 1), en la ecuación (6):

$$U_{C(Naftaleno)} = +/- C * 0,062 \text{ µg/L}$$

3.5 Etapa 5, calcular la incertidumbre expandida, U_E

Para obtener la U_E del método con un nivel de confianza del 95%, se multiplica el valor de la U_C del método por un factor de cobertura, k, de 2:

$$U_{E(Naftaleno)} = k * U_{C(Naftaleno)}, k = 2 \quad (8)$$

$$U_{E(Naftaleno)} = +/- C * 0,124 \text{ µg/L}$$

Se concluye que el resultado del análisis del Naftaleno en la muestra, debe expresarse como:

$$C +/- 0.124 * C \text{ µg/L} \quad (9)$$

Donde:

C: Concentración de Naftaleno en la muestra

3.6 Gráfica para comparar el peso de las fuentes de incertidumbre para el Naftaleno

En la Tabla 3, se muestran los valores de la U_C relativa para estimar el aporte de cada fuente a la U_E del método

Tabla 3. U_C relativa de cada fuente de U

Descripción	Valor relativo de U_C
$U_{C(Vial)}/V_{vial}$	0,003
$U_{C(Est\aa ndar\ trabajo\ de\ nivel\ bajo)}/C_{\text{nivel bajo}}$	0,026
$U_{C(Est\aa ndar\ trabajo\ de\ nivel\ alto)}/C_{\text{nivel alto}}$	0,026
$U_{C(QC)\text{ precisi\aa n a nivel bajo}}/C_{\text{nivel bajo}}$	0,038
$U_{C(QC)\text{ precisi\aa n a nivel alto}}/C_{\text{nivel alto}}$	0,033

La Fig. 4. muestra el peso ó aporte de la U de cada fuente a la incertidumbre total del método. En esta se observa que la menor contribución a la U en el método, la hace el vial del Combi PAL, las demás tienen un peso semejante, y por tanto si se requiere un menor valor de U_E , se deben intervenir estas últimas.

3.7 Resumen de resultados de UE de los HAP, objeto del estudio

En la Tabla 4 se presenta el resumen de resultados obtenidos para la incertidumbre de medición, U_E , de los HAP objeto de estudio.

4. CONCLUSIONES

Se ha empleado con éxito la metodología ISO para el cálculo de la incertidumbre de medición de HAP en el análisis de muestras de agua por la técnica SPME automática/GC-MS. La U_E de medición fue obtenida con un nivel de confianza del 95%, y osciló entre 8.8% y 16.2% para los diferentes HAP, resultados que cumplen los criterios de aceptación establecidos para la evaluación de contaminantes a niveles inferiores a 10 µg/L en las metodologías oficiales para análisis de agua [14, 18].

Finalmente con este estudio se presentó y se aplicó un procedimiento para estimar la U, lo cual da respuesta a este requisito de la norma ISO-IEC 17025, y constituye una de las evidencias necesarias, para ampliar el alcance del certificado de acreditación del laboratorio con este método en particular y para otros en general.

Tabla 4: Resultados de U_E , para los diferentes HAP

HAP	Incertidumbre de medición, U_E , en $\mu\text{g/L}$
Acenafteno	+/- 0,098xC
Acenaftileno	+/- 0,130xC
Antraceno	+/- 0,103xC
Benzo (a) antraceno	+/- 0,141xC
Benzo (a) pireno	+/- 0,146xC
Benzo (b) fluoranteno	+/- 0,143xC
Benzo (k) fluoranteno	+/- 0,162xC
Criseno	+/- 0,152xC
Fenantreno	+/- 0,112xC
Fluoranteno	+/- 0,091xC
Fluoreno	+/- 0,112xC
Naftaleno	+/- 0,124xC
Pireno	+/- 0,088xC

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a Empresas Públicas de Medellín E.S.P por el financiamiento de este proyecto, enmarcado dentro del convenio interadministrativo PC 29990832845 celebrado entre Empresas Públicas de Medellín (EPM E.S.P), la Universidad de Antioquia y la Universidad Nacional de Colombia (Sede Medellín), titulado, “Estudio de la problemática ambiental de tres embalses de Empresas Públicas de Medellín ESP para la gestión integral y adecuada del recurso hídrico en los procesos de generación de energía y suministro de agua potable”

CONTRIBUCIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE EN EL MÉTODO DE ANÁLISIS

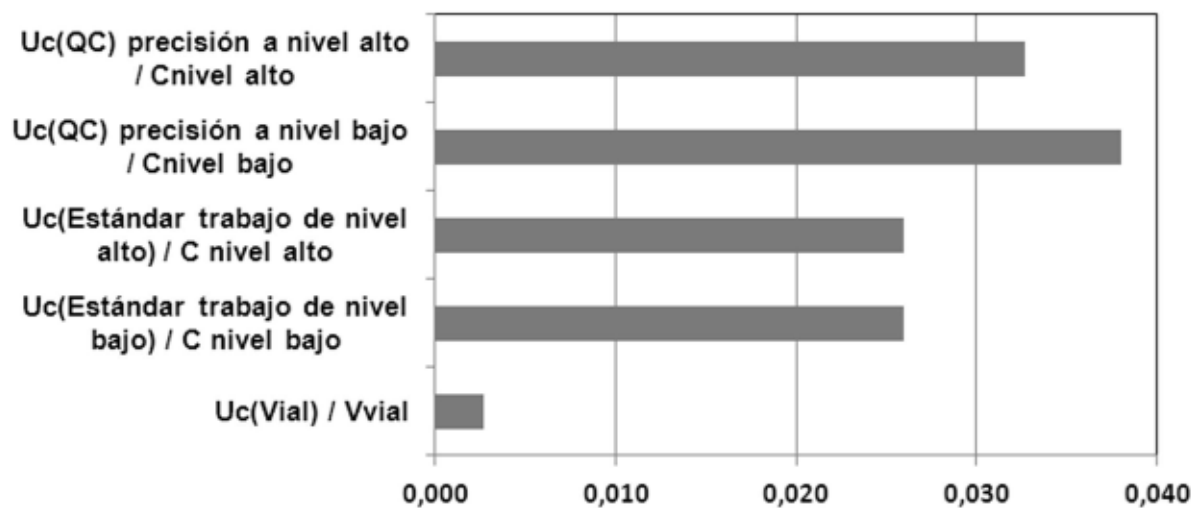


Fig. 4. U relativa de cada fuente.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Bagheri, H., Babanezhad, E. and Es-haghi, A. An Aniline-Based Fiber Coating for Solid Phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1152, 168-174, 2007.
- [2] Feng, C., Luo, Q. and Wang, Z. Concentration Levels and Potential Ecological Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Chinese Rivers. *Water Quality, Exposure and Health*. 1, 105-113, 2009.
- [3] López-Darias, J., Pino, V., Anderson, J. L., Graham, C. M. and Afonso, A. M. Determination of Water Pollutants by Direct-Immersion Solid-Phase Microextraction Using Polymeric Ionic Liquid Coatings. *Journal of Chromatography A*. 1217, 1236-1243, 2009.
- [4] U.S. EPA. *Pollutants Toxics, Toxic Substances, Persistent Organic Pollutants*. Washington, DC: US. Environmental Protection Agency, 2011.
- [5] Joyce Nunes Bianchin, G. N., Josias Merib, Adriana Neves Dias, Edmar Martendal, Eduardo Carasek. Simultaneous Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene in Water Samples Using a New Sampling Strategy Combining Different Extraction Modes and Temperatures in a Single Extraction Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography–Mass Spectrometry Procedure. *Journal of Chromatography A*, 2012.
- [6] Lucio-Gutiérrez, J. R., Salazar-Cavazos, M. d. I. L., de Torres, N. H. W. and Castro-Ríos, R. Solid-Phase Microextraction Followed by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorimetric and UV Detection for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water. In *Analytical Letters*. pp. 119-136, 2008.
- [7] Yuncong Li, K. M. *Water quality concepts, sampling and analyses* CRC Press Taylor and Francis Group, LLC, 2011.
- [8] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, SMWW*, American Public Health Association, American Water Works Association, 21nd edition, 2005.
- [9] European Commission, *Endocrine Disrupter Research and Endocrine Disrupter Website*. [consultado el 16 de julio de 2011].
- [10] Decreto 1575 por el cual se establece el Sistema para la Protección y Control de la Calidad del Agua para Consumo Humano. Ministerio de Protección Social, 2007.
- [11] ISO/IEC-17025. *Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración*, 2005.
- [12] Group, E. C. G. C. W. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 2012.
- [13] Pindado Jiménez, Ó. and Pérez Pastor, R. M. Estimation of Measurement Uncertainty of Pesticides, Polychlorinated Biphenyls and Polyaromatic hydrocarbons in Sediments by Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 724, 20-29, 2012.
- [14] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, SMWW*, American Public Health Association, American Water Works Association, 22nd edition, 2012.
- [15] Diawara, H. Z., Gbaguidi, F., Evrard, B., Leclercq, J. I. Q., Moudachirou, M., Debrus, B., Hubert, P. and Rozet, E. Validation, Transfer and Measurement Uncertainty Estimation of an HPLC-UV Method for the Quantification of Artemisinin in Hydro Alcoholic Extracts of *Artemisia annua* L. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 56, 7-15, 2011.
- [16] Bürger, S., Essex, R. M., Mathew, K. J., Richter, S. and Thomas, R. B. Implementation of Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) to Multi-Collector TIMS Uranium Isotope Ratio Metrology. *International Journal of Mass Spectrometry*. 294, 65-76, 2010.
- [17] ChiaChen, H., ChenWu, P., Jing and AnChen, L. Uncertainty Analysis for Measurement of Measurand. *Measurement*. 43, 1250-1254, 2010.
- [18] Taverniers, I., De Loose, M. and Van Bockstaele, E. Trends in Quality in the Analytical Laboratory. II. Analytical Method Validation and Quality Assurance. *Trends in Analytical Chemistry*. 23, 535-552, 2004.