

# Estudio de validación analítica de un método para la determinación *on-line* de trihalometanos aplicado al control de la calidad del agua de consumo humano

Guillem Carrera, Lluís Vázquez\*, M<sup>a</sup> Rosa Boleda, Miquel Paraira  
Sociedad General de Aguas de Barcelona, S.A. (SGAB)  
Dirección de Calidad del Agua - Laboratorio

\*lvazquez@agbar.es

***Este artículo tiene como objetivo evaluar la fiabilidad de los datos obtenidos de un equipo analizador en continuo de trihalometanos para aguas de consumo humano. Ello es especialmente importante si se tiene en cuenta el hecho de que dichos compuestos se originan, en unas condiciones dadas, como subproductos de la desinfección después su proceso de potabilización. En consecuencia, el hecho de disponer de un equipo on-line de medida para dichos compuestos en la propia red de distribución debe conducir a una notable mejora en cuanto a su monitorización. Como se presenta a continuación, todo ello se ha visto confirmado con los buenos datos obtenidos, que han sido contrastados (validados) respecto a una técnica analítica acreditada ISO 17025, de forma que se puede afirmar que dicho equipo on-line proporciona datos fiables y, por tanto, podría convertirse en una importante herramienta para la toma de decisiones para una óptima gestión de la calidad del agua de bebida.***

## 1. Introducción

Durante el tratamiento de desinfección de las aguas, se generan los denominados subproductos de desinfección ("disinfection by-products" o DBP). Actualmente se conocen unos 600 DBP (13), los cuales se pueden clasificar dependiendo del desinfectante utilizado (6, 13, 16). Los trihalometanos (THMs: cloroformo, bromoformo, bromodiclorometano y dibromoclorometano), son los DBP más conocidos. Fueron identificados como principal subproducto de desinfección durante el tratamiento de potabilización de las aguas, en 1974

(15; 1). Desde entonces, se ha venido estudiando su formación y evolución a lo largo de las plantas potabilizadoras, y de la distribución (2, 3, 4, 18, 19, 20) y se ha regulado su nivel máximo en las aguas de consumo en la legislación de diferentes países.

Desde su regulación normativa por primera vez en España en 2003, a través del Real Decreto 140/2003 (transposición de la Directiva Europea 98/83/CE) (5, 12) y, especialmente, desde la reducción del *valor paramétrico* para el total de trihalometanos de 150 a 100 µg/l<sup>1</sup> en enero de 2009, los esfuerzos realizados en nuestro país para la mejora de los tratamientos y la gestión

<sup>1</sup> Para la suma de los siguientes compuestos: cloroformo, bromoformo, bromodiclorometano y dibromoclorometano.

## trihalometanos

de los abastecimientos con el objetivo de cumplir con este límite, han sido muy importantes. No obstante, aunque los niveles de concentración de trihalometanos a la salida de las estaciones de tratamiento de aguas potables (ETAP) cumplen los valores legislados, se debe controlar su evolución a lo largo de la distribución, ya que su concentración es una medida "no conservativa" que aumenta a lo largo de la red de distribución, en función fundamentalmente de la calidad del agua tratada (pH, materia orgánica, precursores como los bromuros, etc.), del nivel de cloración (u otro tipo de desinfección) al que ésta sea sometida, del número (y nivel) de recloraciones existentes en la red, de la temperatura y del tiempo de retención del agua en la red hasta el momento de ser consumida.

Por ello, además de la determinación de la concentración total de trihalometanos a salida de la ETAP, se realizan medidas complementarias como la determinación del potencial de formación de trihalometanos (PFTHM), con el objetivo de hacer una predicción de la concentración que estos compuestos pueden alcanzar al cabo de cierto tiempo. Debido a la necesidad de disponer de resultados en un plazo razonable, la determinación del PFTHM se realiza a las 24 horas, obteniéndose una estimación de los niveles que pueden alcanzar los trihalometanos en la red transcurrido un día desde el tratamiento del agua. Esto tiene una limitación clara en la predicción de los niveles que pueden alcanzarse en algunos sistemas de distribución en los cuales los tiempos de residencia superan claramente las 24 horas, especialmente en épocas del año calurosas, dado que la temperatura influye y afecta enormemente en el PFTHM máximo. Debido a ello, en sistemas más complejos donde se tratan aguas de baja calidad, asegurar el cumplimiento de la legislación en todo el sistema de distribución requiere el diseño de planes de control más complejos que incluyan la realización de medidas en muestras tomadas en puntos problemáticos de la red (con altos tiempos de residencia), y en las épocas más problemáticas del año.

Pero aun teniendo en cuenta estas condiciones, este sistema de control "tradicional" de trihalometanos tiene el inconveniente de que las medidas realizadas son esporádicas (pudiendo pasar inadvertidos algunos incumplimientos). Además, los resultados no siempre están disponibles de manera rápida, con lo que si se detecta algún problema no es posible actuar sobre el sistema para evitar y solucionar a tiempo estos posibles incumplimientos.

En este contexto, y especialmente teniendo en cuenta la actual tendencia de implementación de sistemas de gestión preventiva del riesgo sanitario en los abastecimientos de aguas de consumo, cobra importancia el poder disponer de un sistema de medición en continuo de trihalometanos. Exis-

ten en el mercado diversos tipos de analizadores *on-line* de trihalometanos, que hasta la fecha no se han implementado debido a una serie de inconvenientes: falta de fiabilidad en las medidas, existencia de interferencias, sensibilidad del sistema analítico, complejidad de mantenimiento, costes, etc. Recientemente ha aparecido en el mercado un nuevo sistema de análisis *on-line*, el analizador *AMS THM-100*, de diseño y fabricación estadounidense. Es un equipo que mejora a priori la mayoría de los inconvenientes mencionados.

Este estudio presenta los resultados de las pruebas de validación a las que se sometió el citado equipo (en el ámbito del laboratorio y en condiciones operativas reales de campo), antes de decidir su incorporación en diferentes puntos estratégicos de la red de distribución de la Sociedad General de Aguas de Barcelona, S.A. (SGAB), con el objetivo final de la optimizar la gestión de la calidad del agua en el abastecimiento (gestión preventiva), garantizando unos niveles óptimos de trihalometanos en cualquier momento y punto de la red, y teniendo en cuenta también los costes operativos.

Otras palabras clave: DBP, gestión preventiva, analizador *on-line*, potencial de formación, control en continuo, validación.

### 2. Objetivo y alcance del estudio

Este estudio tiene como objetivo principal evaluar la fiabilidad de los valores de trihalometanos proporcionados por el equipo THM-100 de Aqua Metrology Systems (AMS), comparándolos con los resultados obtenidos con el método de análisis de referencia utilizado en el Laboratorio de Aguas de Barcelona para determinar trihalometanos mediante la técnica de extracción purga y trampa acoplada a un sistema de cromatografía de gases con un detector de espectrometría de masas (P&T CG/EM) (*Procedimiento interno: PNT MA/QO-23.r5*, acreditado por ENAC según la norma ISO 17025) (11). La fiabilidad de los valores de trihalometanos obtenidos con el analizador *on-line* se comprobó mediante la evaluación de la exactitud<sup>2</sup> (detección de errores sistemáticos) y la precisión (errores aleatorios) en niveles de concentración representativos de las muestras presentes en la red de distribución del ámbito metropolitano de Barcelona, donde hay unos 4 millones de habitantes.

Dicha evaluación se llevó a cabo de manera análoga a las validaciones de métodos analíticos realizadas por el laboratorio de acuerdo con la norma ISO/IEC 17025:2005 (17), planteándose las siguientes tareas:

- En primer lugar se analizaron, en las instalaciones del Laboratorio de Aigües de Barcelona, muestras de aguas de

<sup>2</sup> Últimamente, y de acuerdo con el *Vocabulario Internacional de Metrología (VIM)*, se utiliza el término *veracidad* (definición 2.14 del VIM).

## trihalometanos

consumo representativas del abastecimiento, y se adicionó sobre ellas las cantidades de THMs necesarias para alcanzar un valor proporcional de cada uno de ellos según lo indicado en la Tabla 1, en función del origen del agua:

	Origen Llobregat	Origen Ter
Bromoformo	76	1
Cloroformo	1	79
Bromodiclorometano	3	18
Dibromoclorometano	20	2

**Tabla 1. Proporciones promedio de trihalometanos 2010-2011 (en %), en función del origen del agua.**

Además se evaluaron los datos obtenidos a concentraciones bajas (alrededor de 5 µg/l) con el objetivo de verificar si el equipo también está capacitado para suministrar datos con un nivel de fiabilidad aceptable en el nivel del límite de cuantificación de la técnica declarado por el fabricante.

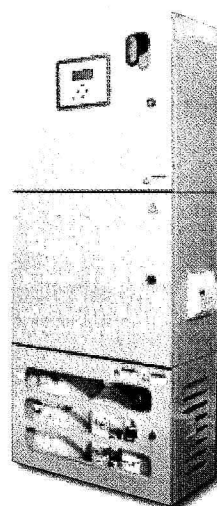
- Finalmente, y con el objetivo de evaluar la robustez del equipo en condiciones ambientales más adversas e inestables que las del laboratorio, se realizaron análisis *in situ* de muestras de aguas de consumo presentes en un punto representativo de la red de transporte del abastecimiento (depósito de Castelldefels).

Los criterios de aptitud analítica utilizados para determinar si el equipo se puede considerar apto para el control en continuo de las aguas suministradas por SGAB se basan en el Anexo IV de la Directiva 98/83/CE (5) (transpuesta en el estado español como Real Decreto 140/2003 [12]), donde se establecen unos objetivos, en cuanto a errores de exactitud y precisión máximos, que la técnica de medición debe cumplir en función del nivel de concentración analizado:

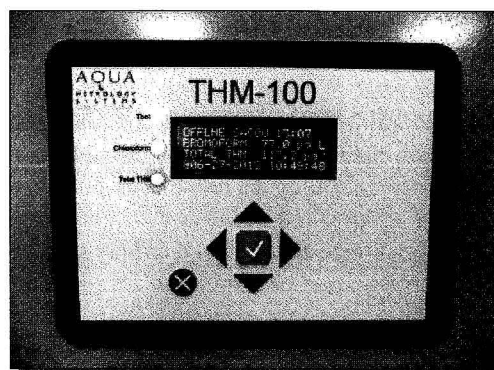
- Error exactitud (sistemático):  
< 25 % (valor paramétrico RD)
- Error precisión (aleatorio):  
< 25 % (valor paramétrico RD)

Con la finalidad de establecer un margen de seguridad de cumplimiento de estos requisitos en los valores de concentración paramétricos indicados en dicha disposición, se optó por establecer los siguientes límites de aceptación, más restrictivos:

- Error exactitud (sistemático):  
< 25 % (nivel límite de cuantificación)  
< 20 % (valor paramétrico RD, otras concs.)
- Error precisión (aleatorio):  
< 25 % (nivel límite de cuantificación)  
< 20 % (valor paramétrico RD, otras concs.)



**Figura 1. Aspecto externo del equipo AMS THM-100.**



**Figura 2. Monitor/panel de control del equipo AMS THM-100.**

### 3. Metodología analítica: fundamento técnico del equipo *on-line*

El analizador *on-line* de trihalometanos modelo THM-100 de Aqua Metrology Systems (AMS) se fundamenta en una extracción y concentración de los analitos por la técnica de "purga y trampa" (P&T), seguida de una desorción térmica y detección espectrofotométrica de los compuestos.

El proceso analítico se lleva a cabo en las siguientes etapas:

1. Se llena un recipiente con el volumen de agua muestra a analizar (*purge vessel*).
2. Los compuestos presentes en la muestra son purgados utilizando una corriente de aire y retenidos posteriormente en una trampa que contiene un material adsorbente tipo *carbopack/carboxen*.
3. Pasado el tiempo de purga, se produce la desorción térmica de los compuestos.
4. Se adicionan los reactivos y se produce una reacción con los THMs basada en la reacción de *Fujiwara* (14), la cual se ha modificado con el objetivo de minimizar las posibles interfe-

## trihalometanos

rencias de otros compuestos de volatilidad similar presentes en las aguas de consumo; de esta manera es prácticamente específica para los THMs. Durante la reacción, los cuatro THMs se transforman en un mismo producto, que adquiere coloración cuando entra en contacto con un derivado de la piridina en solución acuosa básica:

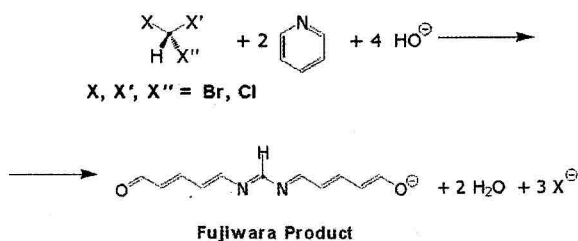


Figura 3. Reacción de Fujiwara, adaptada a la detección de trihalometanos.

- Seguidamente se mide el cambio de absorbancia con un detector espectrofotométrico a 540 nm.
- Finalmente se determina la concentración del THM dominante (cloroformo o bromoformo), así como la suma de los cuatro THMs (interpolación con la calibración previa).

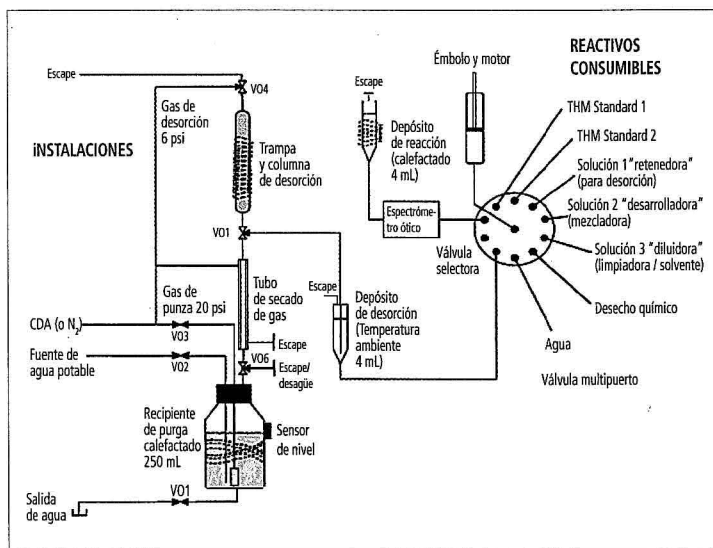


Figura 4. Esquema de los componentes del equipo AMS THM-100.

### 4. Estrategia del estudio

#### 4.1. Ensayos en el Laboratorio de Aigües de Barcelona (SGAB)

Se procedió a la instalación del equipo en el Área de Química Orgánica del Laboratorio de Aigües de Barcelona (SGAB). Durante esta etapa se llevaron a cabo ensayos en los dos modos de trabajo que permite el equipo, *on-line* y *off-line*.

- Modo *on-line*:** En este modo de trabajo, el equipo permite hacer una programación del número de muestras a medida. El instrumento estuvo conectado directamente a la red de distribución; para el estudio se realizó una programación de seis tomas de muestra diarias con sus correspondientes análisis a diferentes tiempos. Los valores obtenidos diariamente de dos de esas muestras (las correspondientes a media mañana y media tarde) se contrastaron con los resultados de muestras de las mismas características (misma hora, agua del mismo grifo) analizadas con el equipo de análisis de purga y trampa acoplado a un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas del laboratorio, siguiendo el procedimiento de referencia acreditado ISO/IEC 17025 (17). En esta fase se analizaron con el equipo *on-line* tanto muestras en condiciones de agua "Ter" (con presencia mayoritaria de cloroformo) como en condiciones de agua "Llobregat" (presencia mayoritaria de bromoformo) (Tabla 1).
- Modo *off-line*:** En este modo de trabajo, el equipo estuvo desconectado del agua de la red de distribución y en su lugar se conectó a un recipiente con agua simulando el agua de la red distribución; diariamente se realizaron diversos análisis de muestras de agua pura (calidad reactivo analítico), a las cuales se adicionó una solución mezcla de trihalometanos preparada en el laboratorio de concentración conocida (Tabla 2), con el objetivo de simular muestras en condiciones de agua tipo "Ter" (presencia mayoritaria de cloroformo) y tipo "Llobregat" (presencia mayoritaria de bromoformo).

	Origen Llobregat		Origen Ter	
	Nivel VP (*)	Nivel bajo	Nivel VP (*)	Nivel bajo
Total THMs	120	20	120	20
Bromoformo	80	17	5	1
Cloroformo	5	1	20	17

(\*) Nivel representativo del Valor Paramétrico del RD 140/2003 (100 µg/l).

Tabla 2. Concentraciones adicionadas de trihalometanos (en µg/l) para análisis *off-line*.

#### 4.2. Ensayos de campo (in situ) en la red de distribución

Una vez finalizados los ensayos en el laboratorio, se procedió a instalar el equipo en el punto representativo de la red de abastecimiento (depósito Castelldefels), con el objetivo de evaluar su eficiencia en condiciones operativas reales de campo. En estas condiciones, se llevaron a cabo pruebas comparativas entre los equipos AMS THM-100 y la metodología de referencia acreditada ISO/IEC 17025 (P&T-CG/MS) (11) obteniendo, para cada muestra, una pareja de valores. Durante el período de realización de estas pruebas se obtuvieron 17 pares de valores, número suficientemente significativo para obtener conclusiones con un grado aceptable de fiabilidad.



## trihalometanos

### 3. Resultados obtenidos

#### 5.1. Ensayos en el Laboratorio de Aigües de Barcelona (SGAB)

Con los datos obtenidos a partir de los análisis realizados, se calcularon los valores promedio así como los correspondientes errores de exactitud (expresados en porcentaje) y los errores aleatorios de precisión (reproducibilidad intermedia, expresada como coeficiente de variación). Dichos resultados se contrastaron con los respectivos objetivos planteados, expresados en el Apartado 2.

A continuación se presenta un resumen de los resultados obtenidos para los dos modos de funcionamiento del equipo AMS THM-100:

	Agua del Llobregat			Agua del Ter		
	THM-100 (µg/l)	P&T-GC/MS (µg/l)	Error exact. (%)	THM-100 (µg/l)	P&T-GC/MS (µg/l)	Error exact. (%)
Total THMs	40,4	34,2	+ 18,1	51,1	45,6	+ 12,1
Bromoformo	25,1	23,1	+ 5,6	< LC	< LC	-
Cloroformo	< LC (*)	< LC	-	31,8	30,2	+ 5,3

(\*) <LC: valor obtenido inferior al límite de la cuantificación declarado para el equipo.

**Tabla 3. Resumen de resultados obtenidos (promedios de valores), tanto en el equipo THM-100 (modo on-line) como en el equipo de referencia del Laboratorio (P&T-GC/MS).**

En el caso de los datos obtenidos en el modo *on-line*, se optó por evaluar únicamente el error de exactitud y no el de precisión, puesto que se trabajó con muestras reales de la red de distribución, y por tanto, con valores de referencia no homogéneos en cuanto a su nivel de concentración, de forma que el error global de precisión obtenido, no sería consecuencia únicamente de los errores aleatorios (debidos exclusivamente a la medida), sino también del efecto del distinto orden de magnitud de las concentraciones analizadas (variación de la concentración de trihalometanos en red a lo largo del tiempo).

Teniendo en cuenta estas premisas, la conclusión extraída considerando los errores de exactitud calculados tanto en agua matriz "Ter" como "Llobregat", fue que se obtiene una buena correlación de los datos entre el equipo AMS TMS-100 en su modo *on-line* y el equipo de referencia del laboratorio (P&T- GC/MS), en relación con los objetivos inicialmente establecidos.

Conc. referencia (µg/l)	Agua del Llobregat			Agua del Ter		
	Promedio Valores (µg/l)	Error exactitud (%)	Error precisión (%)	Promedio Valores (µg/l)	Error exactitud (%)	Error precisión (%)
20	19,8	-1,0	4,6	18,5	-7,6	5,8
120	114,2	-4,8	3,9	109,8	-8,5	2,3

**Tabla 4. Resumen de resultados de "Total THMs" de los análisis de muestras adicionadas para la simulación de agua "Ter" y "Llobregat" (modo off-line).**

Según estos resultados obtenidos con el equipo THM-100 se observa que se cumplieron satisfactoriamente tanto los objetivos de exactitud (error sistemático) como los de precisión (error aleatorio) para el parámetro "Total THMs", independientemente del tipo de proporción simulada ("Ter" o "Llobregat") o del nivel de concentración analizado (20 o 120 µg/l) (véase Apartado 2).

#### 5.2. Ensayos de campo (*in situ*) en la red de distribución

En este caso los datos disponibles consisten en los 17 pares de valores obtenidos, por una parte, con el equipo objeto de estudio (AMS THM-100) instalado en un punto de la red de distribución (Depósito Castelldefels, zona influencia Llobregat) y, por otra, con el equipo considerado de referencia instalado en el Laboratorio (P&T- CG/MS). El tratamiento estadístico que se estimó más adecuado en este caso fue el *Test t de Student por parejas* (10), en el que se evalúa si el valor promedio de la serie constituida por los valores diferencia de las parejas de datos contiene o no el valor "cero", de la siguiente forma:

$$t = x_d \frac{\sqrt{n}}{S_d}$$

donde:

$X_d$  es el valor promedio de la serie diferencia y  $S_d$  es la desviación estándar de esa misma serie.

	Total THMs	Bromoformo
$X_d$	-0,77	-0,02
$S_d$	1,77	1,04

**Tabla 5. Valores diferencia obtenidos a partir de los resultados del equipo THM-100 y del de referencia del Laboratorio (P&T-GC/MS).**

Los valores t calculados según este test para las dos series de valores son 1,90 y 0,08. El test de significación consiste en comparar estos valores calculados con los respectivos valores tabulados de t (17-1 grados de libertad, nivel de confianza 95%):

$$t_{(16g.l.,95\%)} = 2,12$$

En la Tabla 5 se muestra cómo, en los dos casos, los valores calculados son inferiores a sus respectivos tabulados, por tanto se concluye que no existen diferencias significativas entre las parejas de valores en ninguna de las dos series estudiadas.

## trihalometanos

### 5.3. Estimación de la incertidumbre de la medida

Cualquier medida analítica lleva ineludiblemente asociada una componente de error que técnicamente se denomina incertidumbre. La magnitud de este error de *incertidumbre* es el que determina el nivel de aceptación de los datos que proporcionará el equipo.

Las fuentes principales de incertidumbre se asocian a los errores sistemático (exactitud) y aleatorio (precisión). El método de cálculo de esta incertidumbre (denominada U) se realiza a partir de una combinación cuadrática de estas dos fuentes de error (7,8,9):

$$U_{\text{Relat}\%} = \frac{2 \cdot 100}{V_{\text{Ref}}} \sqrt{\underbrace{(\bar{v} - v_{\text{Ref}})}_{\text{Error sistemático}} + \underbrace{s^2}_{\text{Error aleatorio}}}$$

donde:

- $S$  es la desviación estándar de la serie de medidas
- $\bar{V}$  es el valor promedio de la serie de medidas objeto de evaluación y
- $V_{\text{Ref}}$  es el valor obtenido con el método de referencia.

De acuerdo con este cálculo, los resultados de incertidumbre obtenidos para el parámetro "Total THMs" en la validación del equipo ASM THM-100 son los siguientes:

	Agua del Llobregat		Agua del Ter	
	Conc. ref 20 µg/l	Conc. ref 120 µg/l	Conc. ref 20 µg/l	Conc. ref 120 µg/l
Error exactitud (%)	-1,0	-4,9	-7,6	-8,5
Error precisión (%)	4,6	3,9	5,8	2,3
<b>Incertidumbre (%)</b>	<b>9,4</b>	<b>12,4</b>	<b>19</b>	<b>17,6</b>

Tabla 6. Estimación de incertidumbres de "Total THMs" para cada concentración y tipo de agua analizada

Tal y como se observa en la Tabla 6, los valores de incertidumbre obtenidos de acuerdo a los datos *off-line* son siempre inferiores al 20% en el caso de las muestras de agua "Ter" e inferiores al 15% en el caso de muestras "Llobregat".

La obtención de una incertidumbre menor (menor error en la medida) para matriz tipo "Llobregat" es debida a que el equipo estudiado fue programado para operar mayoritariamente con agua de este tipo; en este sentido, merece destacar que el software del instrumento y su sistema de calibración se pueden ajustar para optimizar la medida con la tipología de agua más habitual en cada caso.

### 6. Conclusiones

La validación del equipo AMS THM-100 proporcionó resultados de los diferentes parámetros evaluados, equivalentes a las tecnologías de laboratorio acreditadas por la norma ISO 17025.

- Para el modo de trabajo *on-line* se observó una buena correlación de resultados en muestras reales tanto de red de distribución "Ter" (presencia mayoritaria de cloroformo) como "Llobregat" (presencia mayoritaria de bromoformo), entre el equipo ASM THM-100 y el equipo del laboratorio considerado como referencia (P&T-CG/MS, acreditado ISO 17025). Los niveles de concentración analizados (entre 30 y 50 µg/l) permiten extrapolar, teniendo en cuenta los errores de exactitud calculados, estos buenos resultados a la concentración de 100 µg/l (valor paramétrico del RD 140/2003).
- En lo que respecta al modo de trabajo *off-line* del equipo, se concluye que en todo momento se obtienen buenos resultados en cuanto a exactitud y precisión del parámetro "Total THMs" en los dos niveles de concentración analizados (20 y 120 µg/l).



## trihalometanos

- También se observaron buenos resultados a concentraciones bajas, tanto para cloroformo como para bromoformo.
- En relación con las incertidumbres estimadas según los datos obtenidos en el modo de operación *off-line*, estas muestran valores inferiores al 20% en el caso de las muestras de agua "Ter" e inferiores al 15% en el caso de muestras "Llobregat".
- Los buenos datos obtenidos en el ámbito laboratorio se vieron confirmados con las pruebas de robustez realizadas en campo (depósito "Castelldefels"), donde mostraron un elevado nivel de consistencia entre el equipo ASM THM-100 y la metodología de referencia del laboratorio.
- Considerando estos resultados, se puede establecer en un 25% el margen de tolerancia general a aplicar a los resultados de las medidas con este equipo. La experiencia del Laboratorio de Aigües de Barcelona en la puesta a punto de diversas técnicas analíticas a lo largo de los últimos años nos permite afirmar que es un valor bastante satisfactorio teniendo en cuenta que se trata de un equipo de campo, y cuyo objetivo es determinar contaminantes orgánicos a bajas concentraciones.

A modo de conclusión, y tomando en consideración los resultados obtenidos en este estudio en las condiciones descritas, el equipo ensayado se considera adecuado para la monitorización de la calidad del agua *in situ* en cuanto los niveles de THM en puntos "críticos" de los sistemas de abastecimiento de agua de consumo, así como un buen complemento de la técnica de referencia acreditada del Laboratorio, y por tanto como una herramienta que tener en cuenta en la gestión preventiva del riesgo sanitario del agua (sistema ISO 22000), especialmente interesante por permitir una monitorización en continuo de este parámetro.

### 7. Referencias

1. Bellar T. A., Lichtenberg J. J. and Kroner R. C. (1974). The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. *JAWWA*, 66, 703-706.
2. Cancho B., Ventura F. and Galceran M. T. (1999). Behavior of halogenated disinfection by-products in the water treatment plant of Barcelona, Spain. *Bull. Env. Cont. and Tox.* 63, 610-617.
3. Cancho B., Galceran M. T., Ventura F. (1997). Determinación de los subproductos de desinfección minoritarios formados en la planta de Sant Joan Despí (Barcelona). *Tecnología del agua*, 164,43-52.
4. Chen W. J. and Weisel C. P. (1998). Halogenated DBPs concentrations in a distribution system. *JAWWA*. 90, Is 4, 151-163.
5. *Directiva 98/83/CE del Consejo*. Diario Oficial de las Comunidades Europeas. L330/32-54.
6. *Disinfection by-products and human health*. Ed. Steve E Hrudey and Jeffrey WA Charrois. IWA Publishing 2012.
7. Eurachem; 2012. *Quantifying uncertainty in analytical measurement*, 3rd ed., Eurachem/CITAC Working Group: Helsinki.
8. Eurolab. 2007 *Measurement Uncertainty Revised: Alternative approaches to uncertainty evaluation*. Technical Report n° 1/2007.
9. ISO 11352:2012, *Water quality - Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data*.
10. J. N. Miller, J. C. Miller. *Estadística y quimiometría para Química Analítica*. 4ª Ed. (1999). Prentice Hall.
11. Procedimiento interno: PNT MA/QO-23.r5: "Determinació de compostos orgànics volàtils i semivolàtils per purga i trampa (P&T) acoblada a cromatografia de gasos/espectrometria de masses (CG/EM)".
12. *Real Decreto 140/2003*. Ministerio de la presidencia. BOE n° 45, 7228-7245.
13. Richardson S. D. (2011) Disinfection by-products: formation and occurrence in drinking water. In: *The Encyclopedia of Environmental Health*, Vol. 2, J. O. Nriagu (ed.), Elsevier, Burlington, pp. 110-136.
14. Rodman D. L., Carrington N. A., Qui H., Goswami K. and Xue Z. L. (2005). Spectroscopic detection of halocarbons using modified Fujiwara reactions. *Anal. Chim. Act.*, 548, 143-147.
15. Rook J. J. (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural water. *Wat Treat. Exam.* 23, 234-243.
16. Smith E.M., Plewa M. J., Lindell C. L., Richardson S. D. and Mitch W. A. (2010). Comparison of by-products formation in waters treated with chlorine and iodine: Relevance to point -of-use treatment. *Bull. Env. Cont. and Tox.* 44, 8446-8452.
17. UNE-EN ISO/IEC 17025:2005. *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*.
18. Valero F., Carnicero M. Trihalometanos (THMs) en una red de distribución de agua potable en alta. Evolución de su concentración. (1999). *Tecnología del agua*, 194,18-23.
19. Ventura F. and Rivera J. (1985). Factors influencing the high content of brominated trihalomethanes in Barcelona's water supply (Spain). *Bull. Env. Cont. and Tox.* 35, 73-81.
20. Ventura F., Rivera J., Caixach J., Perramon and Salvatella N. (1982). Control of Trihalometanes in Barcelona's water supply. *Aqua* 5, 469-473.