

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO
POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID Y LA
METODOLOGIA EPA 8015 D**

**TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL DIRIGIDO ALA
OBTENCIÓN DEL TITULO PROFESIONAL DE INGENIERO
QUÍMICO**

MARCO ANTONIO QUISPE JURO

CALLAO – 2019

PERU

(Resolución N° 019-2021-CU del 20 de enero de 2021)

ANEXO 1

ACTA N° 231 DE EXPOSICIÓN DEL TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL PARA LA OBTENCIÓN DE TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO QUÍMICO

LIBRO 02 FOLIO No. 37 ACTA N° 231 DE EXPOSICIÓN DEL INFORME DE TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO QUÍMICO

A los diecinueve días del mes julio del año 2021, siendo las 17:00 horas, se reunieron, en la sala Link <https://meet.google.com/yvz-vuea-djj>, el **JURADO DE EXPOSICIÓN DEL INFORME DE TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL** para la obtención del título profesional de Ingeniero Químico de la Facultad de **Ingeniería Química**, conformado por los siguientes docentes ordinario de la Universidad Nacional del Callao:

Ing. RICARDO RODRIGUEZ VILCHEZ	: Presidente
Ing. JULIO CÉSAR CALDERÓN CRUZ	: Secretario
Ing. GLADIS ENITH REYNA MENDOZA	: Miembro
Ing. CÉSAR GUTIÉRREZ CUBA	: Asesor


Se dio inicio al acto de exposición del informe de trabajo de suficiencia profesional del Bachiller **QUISPE JURO MARCO ANTONIO**, quien habiendo cumplido con los requisitos para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico, sustenta el informe titulado "**DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR FID Y LA METODOLOGÍA EPA 8015 D**", cumpliendo con la sustentación en acto público, de manera no presencial a través de la Plataforma Virtual, en cumplimiento de la declaración de emergencia adoptada por el Poder Ejecutivo para afrontar la pandemia del Covid-19, a través del D.S. N° 044 2020-PCM y lo dispuesto en el DU N° 026-2020 y en concordancia con la Resolución del Consejo Directivo N°039-2020-SUNEDU-CD y la Resolución Viceministerial N° 085-2020-MINEDU, que aprueba las "Orientaciones para la continuidad del servicio educativo superior universitario";

Con el quórum reglamentario de ley, se dio inicio a la exposición de conformidad con lo establecido por el Reglamento de Grados y Títulos vigente. Luego de la exposición, y la absolución de las preguntas formuladas por el Jurado y efectuadas las deliberaciones pertinentes, acordó: Dar por **APROBADO** con la escala de calificación cualitativa **MUY BUENO** y calificación cuantitativa **DIECISIETE (17)**, la presente exposición, conforme a lo dispuesto en el Art. 27 del Reglamento de Grados y Títulos de la UNAC, aprobado por Resolución de Consejo Universitario N° 245-2018- CU del 30 de Octubre del 2018

Se dio por cerrada la Sesión a las 18: 20 horas del 19 del mes y año en curso.



Presidente



Miembro



Secretario



Asesor

INDICE

INDICE	1
INDICE DE FIGURAS	4
INDICE DE TABLAS	7
TABLA DE ECUACIONES.....	11
TABLA DE ANEXOS.....	12
I. ASPECTOS GENERALES	13
1.1. Objetivos	13
1.2. Organización de CERTIMIN S.A.....	13
1.2.1. SERVICIO QUIMICO	14
1.2.2. PRUEBAS.....	15
1.2.3. SERVICIO DE MONITOREO	15
1.2.4. SOPORTE OPERACIONAL	15
1.2.5. SERVICIO AMBIENTAL	15
1.3. MISIÓN	16
1.4. VISIÓN	16
1.5. VALORES	16
1.6. PERFIL ORGANIZACIONAL Y FUNCIONES DESEMPEÑADAS	17
1.7. ROL DESEMPEÑADO.....	18
1.8. ANTECEDENTES	20
1.9. IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA.....	21
1.10. IMPORTANCIA.....	23

II.	FUNDAMENTACIÓN DE LA EXPERIENCIA PROFESIONAL	24
2.1.	Marco Teórico	24
2.1.1.	Hidrocarburos de Petróleo	24
2.1.2.	Contaminación por Hidrocarburos de Petróleo	24
2.1.3.	Efectos de los hidrocarburos en la salud humana	26
2.1.4.	Legislación de la Calidad del Agua en el Perú	29
2.1.5.	Metodologías para la Determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo	30
2.1.6.	EPA Y LA METODOLOGÍA DE CROMATOGRAFÍA PARA DETERMINAR HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO	42
2.1.7.	Proceso de análisis	49
2.2.	Descripción de las actividades desarrolladas para el proceso de implementación.	61
2.3.	Cuantificación Mediante Cromatografía de gases	61
2.3.1.	Implementación de Método	62
2.3.2.	Metodología	<i>¡Error! Marcador no definido.</i>
2.3.3.	Valores De Los Estándares De Calibración	64
2.3.4.	Valores De las Áreas De Las Soluciones Fortificadas	64
2.3.5.	Valores de las Áreas de la Muestra matrices	67
2.3.6.	Calculos y Resultados	68
III.	APORTES REALIZADOS	127
3.1.	EVALUACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	127
3.2.	Check list de requerimientos documentarios	129
3.3.	Competencias técnicas	132
IV.	DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	139

V.	RECOMENDACIONES	140
VI.	BIBLIOGRAFIA	141
	ANEXOS.....	144

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Organigrama de CERTIMIN, Fuente: Manual de Gestión de la Calidad, CERTIMIN S.A.....	17
Figura 2. Mapa de Procesos, Fuente: Propia	18
Figura 3: Ficha de Procesos de Análisis de Muestras Geoquímicas y Ambientales por ICP, Fuente: Propia	19
Figura 4: Ficha de Procesos de Análisis de Muestras Ambientales por Cromatografía de Gases, Fuente: Propia.....	20
Figura 5: Árbol de Ideas, Fuente: Propia.....	23
Figura 6: Accidente en Plataforma de Extracción de Petróleo, Fuente: EL PAIS	25
Figura 7: Derrame de Petróleo, Fuente: EL PAIS.....	26
Figura 8: Aves Marinas Afectadas por Derrame de Petróleo, Fuente: EL PAIS	26
Figura 9: Efectos de los Hidrocarburos Totales de Petróleo en los Seres Humanos, Fuente: Manual MSD	27
Figura 10: Principales Componentes de un Cromatógrafo de Gases, Fuente: Agilent Technologies G3430-9 011 – Guía de Funcionamiento.....	31
Figura 11: Curva de Van Deemter, FUENTE: RESTEK Selección de gas portador	32
Figura 12: Diseño Básico de un Inyector Split, FUENTE: Propia.....	34
Figura 13: Esquema de un Inyector Splitless, Fuente: Propia	35
Figura 14: Detector de Ionización de Flama, FUENTE: Cromatografía de Gases - UNAM.....	38
Figura 15: Esquema de un detector GC MS, FUENTE: Interempresas – Industria Vitivinícola	40
Figura 16: Cromatograma detector GC Masas vs Iones, FUENTE: Agilent Technologies.	41
Figura 17: Ejemplo de Determinación Cualitativa, FUENTE: OCW de la universidad de Salamanca	42
Figura 18: Cromatograma del Integration Marker, FUENTE: Propia.....	45

Figura 19: Recolección de muestras, Fuente: Ministerio de Salud	50
Figura 20: Diagrama de Flujo del Área de Cromatografía, FUENTE: Propia.	52
Figura 21: Trasvase de la Muestra al Tubo de Decantación, Trasvase de la Muestra al Tubo de Decantación	53
Figura 22: Agregar Dicloroetano a la Muestra de Agua, Fuente Propia	53
Figura 23: Agitar y Desgasificar dentro de la Campana Extractora, FUENTE: Propia	54
Figura 24: Dejar que el Solvente Precipite por Gravedad, FUENTE: Propia.....	55
Figura 25: Retirar el Solvente Precipitado, FUENTE:Propia.....	55
Figura 26: Secar el Extracto Usando Sulfato de Sodio, FUENTE: Propia.....	57
Figura 27: Trasvasar el Extracto Seco a un Tubo de Concentración, FUENTE: Propia	58
Figura 28: Colocar el tubo en el Concentrador de Muestras, FUENTE: Propia	59
Figura 29: Colocar la muestra Concentrada en el Vial, FUENTE: Propia	60
Figura 30: Cronograma de Implementación de TPH C10 - C40, FUENTE: Propia	61
Figura 31:Curva de Calibración TPH-TOT, FUENTE: Propia	68
Figura 32: Curva de Calibración Día 1, FUENTE: Propia	74
Figura 33: Curva de Calibración Día 2, FUENTE: Propia	77
Figura 34: Curva de Calibración Día 3, FUENTE: Propia	79
Figura 35: Normalidad de datos – Nivel Bajo, Fuente: propia.....	84
Figura 36: Homogeneidad de varianzas – Nivel Bajo, Fuente . propia	84
Figura 37: Normalidad de datos - Nivel Medio, Fuente propia.....	88
Figura 38: Homogeneidad de varianzas - Nivel Medio, Fuente: propia.....	88
Figura 39: Normalidad de datos - Nivel Alto, Fuente: propia	92
Figura 40: Homogeneidad de varianzas - Nivel Alto, Fuente propia	92
Figura 41: Evaluación Causa - Efecto en ensayo de TPH. Fuente : propia.	104
Figura 42: Curva de Calibración TPH-TOT, Fuente: propia.....	115
Figura 43: Porcentaje de Participación de presupuestos de Incertidumbre, Fuente: propia.....	120

Figura 44: Porcentaje de Participación de presupuestos de Incertidumbre, Fuente: propia.....	122
Figura 45: Porcentaje de Participación de presupuestos de Incertidumbre, Fuente: propia.....	124
Figura 46: Gráfica de Incertidumbre/ concentración vs Concentración, Fuente: propia.....	125
Figura 47: Precisión Analista 1, Fuente: propia	133
Figura 48: Veracidad Analista 1, Fuente: propia.....	134
Figura 49: Precisión Analista 2, Fuente: propia	135
Figura 50: Veracidad Analista 2, Fuente: propia.....	136
Figura 51: Precisión Analista 3, Fuente: propia	137
Figura 52: Veracidad Analista 3, Fuente:propia.....	138
Figura 53: espectrofotómetro IR, Fuente: Servicios Científico- técnicos de la UPC	145
Figura 54: Extracción Soxhlet, Fuente: Saber Mas.....	148
Figura 55: Curva de Van Deemter, FUENTE: RESTEK Selección de gas portador	150

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Contenido del FTRPH Calibration/Window Defining Standar.....	45
Tabla 2: Volúmen de Alicuota para Curva de Calibración.....	47
Tabla 3: Volumen de Alicuota para Curva de Calibración de Surrogado	47
Tabla 4: Parametos de Configuración del Cromatógrafo	62
Tabla 5: Variaciones al Método EPA 8510D.....	63
Tabla 6: Variaciones al Método 3510C	64
Tabla 7: Valores de las áreas de los estándares de calibración	64
Tabla 8: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 500 mg/L.....	65
Tabla 9: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 1000 mg/L.....	65
Tabla 10: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 5000 mg/L.....	66
Tabla 11: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 10000 mg/L.....	66
Tabla 12: Valores de las concentraciones de las muestras fortificadas en agua de consumo	67
Tabla 13: Valores de las concentraciones de las muestras fortificadas en aguas superficiales (rio Rímac).....	67
Tabla 14: Valores promedios de los estándares.....	68
Tabla 15: Estadística de Área vs. Conc.....	69
Tabla 16: Análisis de varianza	69
Tabla 17: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 500 mg/L.....	70
Tabla 18: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 1000 mg/L.....	70
Tabla 19: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 5000 mg/L.....	71

Tabla 20: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 10000 mg/L.....	71
Tabla 21: Valores de las concentraciones de las muestras fortificadas en agua de consumo	72
Tabla 22: Valores de las concentraciones de las muestras fortificadas en aguas superficiales (rio Rímac).....	72
Tabla 23: Valores de las concentraciones de las muestras fortificadas en agua de mar (playa la punta)	73
Tabla 24: Valores promedios de los estándares.....	74
Tabla 25: Estadística de Área vs. Conc.....	75
Tabla 26: Análisis de Varianza.....	75
Tabla 27: Valores promedios de los estándares.....	76
Tabla 28: Estadística Área vs. Conc.	77
Tabla 29: Análisis de varianza	78
Tabla 30: Valores promedios de los estándares.....	79
Tabla 31: Estadística Área vs. Conc.	80
Tabla 32: Análisis de varianza	80
Tabla 33: Rango de Trabajo de Curva de Calibración.....	81
Tabla 34: Rango Lineal Dinámico	81
Tabla 35: Resultados experimentales	81
Tabla 36: Veracidad y Precisión - Nivel Bajo.....	82
Tabla 37: Resultados Obtenidos	82
Tabla 38: Evaluación de la repetitividad – Nivel Bajo	86
Tabla 39: Evaluación de la Reproducibilidad – Nivel Bajo.....	86
Tabla 40: Veracidad y Precisión - Nivel Medio	87
Tabla 41: Resultados Obtenidos	87
Tabla 42: Evaluación de la Repetitividad - Nivel Medio.....	90
Tabla 43: Evaluación de la Reproducibilidad - Nivel Medio	90
Tabla 44: Veracidad y Precisión - Nivel Alto.....	91
Tabla 45: Resultados Obtenidos - Nivel Alto	91
Tabla 46: Evaluación de la Repetitividad - Nivel Alto	94
Tabla 47: Evaluación de la Reproducibilidad.....	94

Tabla 48: Veracidad	95
Tabla 49: Precisión	95
Tabla 50: Valor Nominal de la muestra patrón de Límite de Cuantificación y Detección.....	96
Tabla 51: Resultados - día 1	96
Tabla 52: Resultados - día 2	97
Tabla 53: Resultados - día 3	97
Tabla 54: Concentración Nominal de Fortificación en Matrices	98
Tabla 55: Resultados en Efecto Matriz de Agua de Consumo Humano	98
Tabla 56: Evaluación de Reproducibilidad en Agua de Consumo Humano	99
Tabla 57: Resultados en Efecto Matriz de Agua superficial (Rio Rímac)	100
Tabla 58: Evaluación de Reproducibilidad en Agua Superficial	101
Tabla 59: Resultados en Efecto Matriz de Agua de Mar (Playa la Punta).....	102
Tabla 60: Evaluación de Reproducibilidad en Agua de Mar	103
Tabla 61: Resumen de Veracidad	103
Tabla 62: Resumen de Precisión	103
Tabla 63: Presupuesto de incertidumbre de Preparación de Patrón de TPH.	105
Tabla 64: Evaluación de Incertidumbre de Sesgo en muestras de Nivel Bajo	106
Tabla 65: Evaluación de Incertidumbre de Sesgo en muestras de Nivel Medio	107
Tabla 66: Evaluación de Incertidumbre de Sesgo en muestras de Nivel Alto	108
Tabla 67: Evaluación de Incertidumbre de Reproducibilidad en muestras de Nivel Bajo	109
Tabla 68: Evaluación de Incertidumbre de Reproducibilidad en muestras de Nivel Medio	110
Tabla 69: Evaluación de Incertidumbre de Reproducibilidad en muestras de Nivel Alto	111
Tabla 70: Evaluación de Incertidumbre de por Efecto Matriz en muestras de Agua Potable	112
Tabla 71: Evaluación de Incertidumbre por Efecto Matriz en muestras de Agua Superficial.....	113

Tabla 72: Evaluación de Incertidumbre por Efecto Matriz en muestras de Agua de Mar	114
Tabla 73: Evaluación de Incertidumbre de Curva de Calibración	115
Tabla 74: Estadística de Evaluación de incertidumbre en cálculo de Curva ...	116
Tabla 75: Presupuesto de Incertidumbre de Medición de Volumen	118
Tabla 76: Cálculo de Incertidumbre de Medición de Volumen	118
Tabla 77: Presupuesto de Incertidumbre nivel Bajo	119
Tabla 78 Presupuesto de Incertidumbre nivel Medio	121
Tabla 79: Presupuesto de Incertidumbre nivel Alto	123
Tabla 80: Incertidumbre de análisis de Ensayo de TPH	125
Tabla 81: Parámetros de Calidad de Ensayo	128
Tabla 82: Documentación mínima necesaria para el Sistema de Gestión	129
Tabla 83: Cálculo de concentración de TPH	145

TABLA DE ECUACIONES

Ecuación 1: Ecuación de regresión de la curva de calibración	69
Ecuación 2: Ecuación de curva de calibración día 1	75
Ecuación 3: Ecuación de curva de calibración día 2	77
Ecuación 4: Ecuación de curva de calibración día 3	80
Ecuación 5: Cálculo de la Concentración de TPH	104
Ecuación 6: Cálculo de Volumen de Alicuota de TPH	105
Ecuación 7: Cálculo de la incertidumbre de Balanza	105
Ecuación 8: Cálculo de Incertidumbre de Preparación de Patrón Estándar	105
Ecuación 9: Evaluación de incertidumbre en cálculo de curva	116
Ecuación 10: Evaluación de Incertidumbre por dilución	117
Ecuación 11: Cálculo de incertidumbre de medición de volumen	117
Ecuación 12: Cálculo de Incertidumbre Combinada	118
Ecuación 13: Estimación de la Incertidumbre Combinada	118
Ecuación 14: Estimación de la Incertidumbre Expandida	120
Ecuación 15: Estimación de la Incertidumbre Expandida	122
Ecuación 16: Estimación de la Incertidumbre Expandida	124
Ecuación 17: incertidumbre expandida vs concentración	125

TABLA DE ANEXOS

Anexo 1: Determinación de hidrocarburos totales del petróleo (TPH) por IR	144
Anexo 2: Hidrocarburos (HC) en Aguas por Extracción Soxhlet o Líquido-Líquido y Gravimetría	147
Anexo 3: Selección de gas portador	149

I. ASPECTOS GENERALES

1.1. Objetivos.

Implementar una metodología de análisis de Hidrocarburos Totales de Petróleo (C₁₀ – C₄₀) en matrices de Agua de Consumo Humano, Aguas Superficiales, y Agua de Mar, Usando un cromatógrafo de Gases con Detector FID en el laboratorio de Cromatografía de CERTIMIN.

Establecer el procedimiento operativo estándar de análisis de hidrocarburos totales de petróleo en matrices acuosas a través de la técnica de análisis instrumental cromatografía de gases de acuerdo al método EPA 8015D.

Implementar los parámetros de calidad necesarios para la determinación de hidrocarburos totales de petróleo en matrices acuosas de acuerdo a los requerimientos de la norma técnica peruana NTP/IEC ISO 17025:2006.

Realizar el análisis de las muestras de agua del Rio Rímac para a través de la técnica de análisis instrumental cromatografía de gases de acuerdo al método EPA 8015D.

1.2. Organización de CERTIMIN S.A.

CERTIMIN S.A. es una empresa de capitales privados fundada en 1995 como CIMM PERU S.A. denominación que llevó hasta diciembre del 2011 en el que cambian a la denominación actual por el cambio de accionariado, apuntando a mejorar sus servicios con el respaldo de la experiencia y el compromiso con los más altos estándares de calidad.

Entre los servicios ofrecidos por CERTIMIN S.A., está el de brindar unidades de servicios geoquímico, metalúrgico y ambiental, además de los servicios analíticos, desarrollo de pruebas específicas, y los servicios de soporte operacional para atender expectativas específicas.

Apuntando a ofrecer una comunicación de última generación a sus clientes, CERTIMIN S.A., gestiona sus operaciones a través del software LIMS (Laboratory Information Management System), integrado al Sistema de Gestión de la Calidad ISO 9001, para la preparación y ensayos Físico-Químico de muestras Geoquímicas, Metalúrgicas y Ambientales, Monitoreo Ambiental y Pruebas Metalúrgicas a escala de Laboratorio así como Acreditación ISO 17025 para el servicio ambiental.

Los servicios de CERTIMIN S.A. están principalmente orientados al sector minero, metalúrgico y otras actividades industriales en los que se comprometen a cumplir con las normas Sistemas de gestión de la calidad NTP.ISO 9001 y Requisitos Generales para la competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración NTP-ISO/IEC 17025 en las que se basa el sistema de gestión así como los métodos, especificaciones, normas técnicas nacionales e internacionales y otros del sistema, promoviendo la mejora continua de la eficacia y eficiencia del Sistema de Gestión de la Calidad.

1.2.1. SERVICIO QUIMICO

Relacionados con el desarrollo de proyectos de exploración metálicos y no- metálicos del sector minero.

Principales servicios:

- Preparación Mecánica de Muestras en los locales de CERTIMIN y en terreno (Rocas, testigos de Sondaje, Suelos, Sedimentos, otros).
- Análisis de metales preciosos: Oro y Plata.
- Análisis Multielemental a nivel de traza y ultra-traza (ICP-OES, ICP MS), análisis de Tierras Raras, Roca Total.
- Análisis específicos de metales por AAS y/o volumétricos.
- Análisis especiales para Cobre (Cu secuencial, Cu soluble y otros).

Cuenta con el soporte técnico-operativo de los laboratorios de preparación de muestras, vía húmeda, ensayos al fuego e instrumentación.

Los servicios geoquímicos, cuentan con el respaldo de la certificación ISO 9001 otorgada por entidad internacional aceptada para informes basados en los requisitos NI 43-101.

1.2.2. PRUEBAS

Análisis granulométricos, Preparación de muestras y de compósitos, Determinación de Work Index-Molino de Bolas Pruebas de Molienda, Pruebas de Flotación, pruebas de Hidrometalurgia (Lixiviación Au, Cu y otros), pruebas de Sedimentación, Pruebas de Separación Magnética (Tubo Davis, Balanza Satmagan), Pruebas Gravimétricas (Falcon, mesa gravimétrica as Metalúrgicas.

1.2.3. SERVICIO DE MONITOREO

Con protocolos específicos, participación de profesionales calificados y equipos adecuados para el propósito con los que ejecutamos los servicios de monitoreo de Agua y efluentes, suelos, lodos, sedimentos, aire, ruido, emisiones atmosféricas, seguridad y salud ocupacional.

1.2.4. SOPORTE OPERACIONAL

El servicio metalúrgico cuenta con el respaldo de la certificación ISO 9001 otorgada por entidad internacional, certificado de evaluación de seguridad y salud en el trabajo OHSAS 18001.

1.2.5. SERVICIO AMBIENTAL

Servicio de Pruebas Especifica y Soporte Operacional

- Pruebas Estáticas y cinéticas de drenaje ácido (BA, NAG, SPLP, TCLP, Celdas Húmedas) y otras de su interés. Como soporte operacional.

- El servicio ambiental de monitoreo y análisis incluyendo el de pruebas específicas, cuenta con el respaldo de la CERTIFICACIÓN ISO 9001 otorgada por entidad internacional así como la ACREDITACIÓN INDECOPI, bajo los requisitos de la Norma NTP – ISO/IEC 17025, certificado de evaluación de seguridad y salud en el trabajo OHSAS 18001.

1.3. MISIÓN

Desarrollar y comercializar productos y servicios tecnológicos para la minería e industria, preocupándonos de consolidar alianzas estratégicas de largo plazo con los clientes en función de la calidad, velocidad de respuesta y precio.

El propósito de la empresa es contribuir a encontrar y aplicar las mejores formas de aprovechar los recursos naturales desarrollando y preservando la vida.

1.4. VISIÓN

Liderar los servicios de ensayos químicos de muestras de exploración, metalúrgicas y ambientales, así como diversificar sus actividades áreas tales como:

- Pruebas metalúrgicas
- Diagnóstico y evaluación de sistemas mineros.
- Desarrollo e Ingeniería de procesos y proyectos.
- Optimización de operaciones mineras y metalúrgicas.
- Soluciones integrales en tecnología minera metalúrgica.
- Consultoría ambiental.

1.5. VALORES

Presentes en cada una de nuestras actividades:

- Liderazgo: Promover y orientar continuamente la eficacia y eficiencia organizacional.

- Excelencia: en la competencia empresarial.
- Honestidad e Integridad: en el quehacer organizacional.
- Creatividad: Incentivar el potencial creativo y promover una cultura de innovación.

1.6. PERFIL ORGANIZACIONAL Y FUNCIONES DESEMPEÑADAS

Organigrama y Mapa de Procesos

Según Henry Mintzberg CERTIMIN S.A. tiene un **modelo de Burocracia profesional**, ya que capacita a sus profesionales para realizar las tareas operativas y se les brinda poder de decisión en sus análisis.

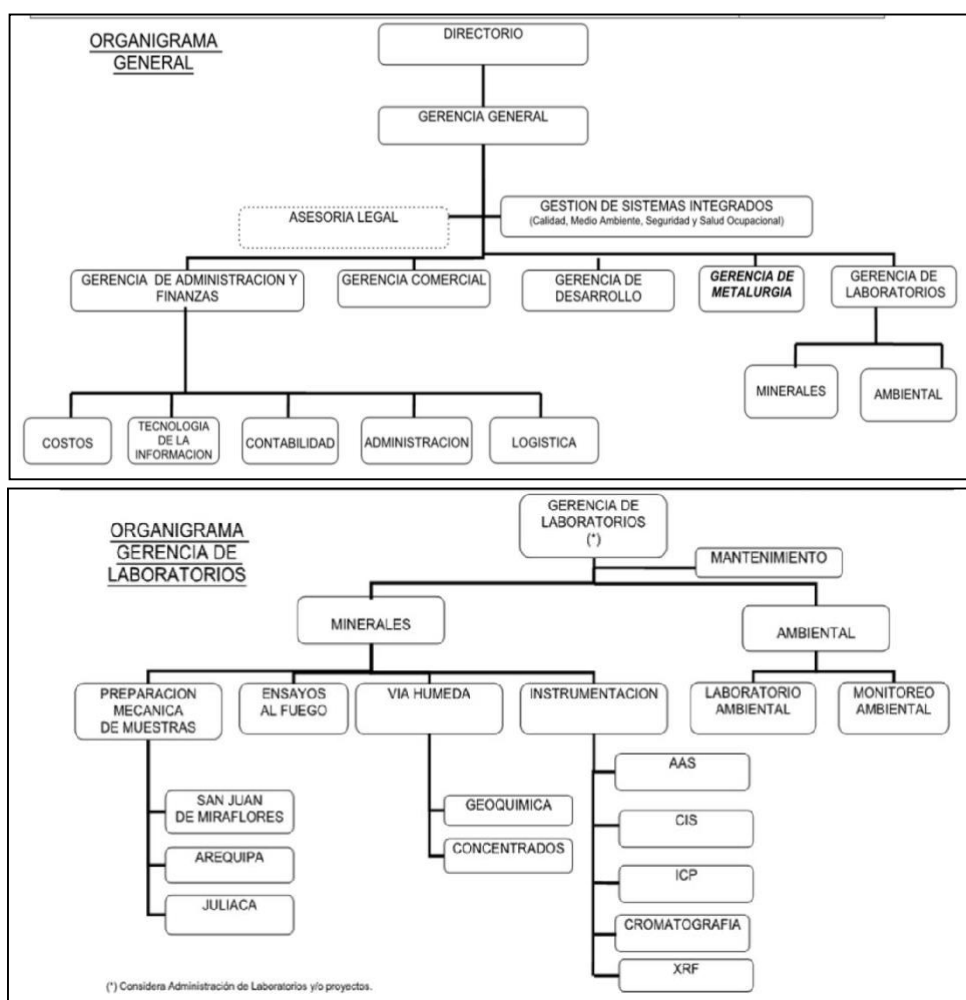


Figura 1: Organigrama de CERTIMIN, Fuente: Manual de Gestión de la Calidad, CERTIMIN S.A

Nota: En el Organigrama adjunto podemos observar al laboratorio de cromatografía, como parte de la jefatura de minerales.

CERTIMIN S.A. desarrolla sus procesos de negocios a través de la siguiente organización de sus procesos:



Figura 2. Mapa de Procesos, Fuente: Propia

Nota: En el mapa de procesos adjunto se puede observar al laboratorio de cromatografía como parte de los procesos operativos de la empresa.

1.7. ROL DESEMPEÑADO

- Área: ICP – CROMATOGRAFIA
- Cargo: Analista I
- Fecha: Mayo 2008 – Junio 2014

El área de instrumentación inicialmente contaba con un área de ICP y de Cromatografía por separado, el área de ICP tiene como misión principal encargarse del análisis instrumental de parámetros inorgánicos, en específico del barrido de metales, mediante las técnicas de espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente y espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente, que entrega como producto final, los pre-informes de ensayo de barrido de metales, tal como se describe en el siguiente Ficha de Procesos:

FICHA DE PROCESOS ANALISIS DE MUESTRAS GEOQUIMICAS Y AMBIENTALES POR ICP

RESPONSABLE	PROPOSITO	MEDICION DEL PROCESO		
Especialista en análisis por ICP	Análisis de muestras Ambientales, minerales, concentrados y relaves de los procesos mineros y metalúrgicos.	-Porcentaje de Operatividad de los Equipos. -Porcentaje de Solicitudes de Compra atendida. -Porcentaje de muestras recepcionadas en mal estado.		
PERSONAL INVOLUCRADO				
Analistas Auxiliares Auxiliares de Laboratorio				
ENTRADAS		PROCESO	SALIDAS	
PROVEEDORES/ PROCESOS ANTERIORES	ENTRADAS / INSUMOS	Flujo de Procesos de Análisis por ICP	SALIDAS / PRODUCTO	CLIENTES / PROCESO SIGUIENTE
-Via Húmeda -Concentrados -Mantenimiento -Logística -Tecnología de la Información - Laboratorio ambiental	-Muestras geoquímicas -Muestras Ambientales -Materiales -Consumibles -Reactivos		-Pre-reportes de Análisis. -Gráficos de control -Residuos Acidos	-Laboratorio de Minerales -Logística - Laboratorio ambiental
RECURSOS UTILIZADOS	DOCUMENTOS APLICABLES	REGISTROS		
-Laboratorio ICP -Espectrómetro de Emisión Óptica ICPOES -Espectrómetro de Emisión de Masas -EPA CHAPTER 3 -Software ICP EXPERT	-PC-09-02 : Análisis de Muestras por ICP. -IC-ICP-CRO-01: Instructivo de manejo de equipos ICP. -IC-ICP-CRO-09:Instructivo de análisis de muestras Geoquímicas por ICP. -IC-ICP-CRO-11 Instructivo de análisis de muestras Ambientales por ICP	-FC-09-02-32: Control de Muestras -FC-09-02-10: Control de Gases -FC-09-04-42: Condiciones ambientales -FC-11-01-35: Operatividad de Equipos ICP -FC-09-02-44: Materiales de Referencia		

Figura 3: Ficha de Procesos de Análisis de Muestras Geoquímicas y Ambientales por ICP, Fuente: Propia.

Nota: El proceso de cromatografía deriva de la gestión del laboratorio de ICP, cuyos procesos están descritos en esta ficha de procesos,

El ensayo de parámetros orgánicos tales como Hidrocarburos totales de Petróleo (TPH), Policlorobifenilos (PCB), Compuestos Orgánicos Semivolátiles Policlorados (POC), Compuestos Orgánicos Fosforados (POF), Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH), Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), Trihalometanos (THM), BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xileno), etc., eran inicialmente servicios subcontratados para completar los informes de ensayos requeridos por los clientes, CERTIMIN S.A. como parte de la mejora continua en la atención de las necesidades de sus clientes, decidió que los parámetros orgánicos sean implementados dentro del área de CROMATOGRAFIA, encargando a los profesionales del área ICP esta implementación, para lo cual se propuso el siguiente esquema de trabajo:

FICHA DE PROCESOS ANALISIS DE MUESTRAS AMBIENTALES POR CROMATOGRAFIA DE GASES

RESPONSABLE Especialista en análisis por Cromatografía		PROPOSITO Análisis de compuestos orgánicos en muestras Ambientales.	MEDICION DEL PROCESO -Porcentaje de Operatividad de los Equipos. -Porcentaje de Solicitudes de Compra atendida. -Porcentaje de muestras recepcionadas en mal estado.	
PERSONAL INVOLUCRADO Analistas Auxiliares Auxiliares de Laboratorio				
ENTRADAS		PROCESO	SALIDAS	
PROVEEDORES/ PROCESOS ANTERIORES	ENTRADAS / INSUMOS	Flujo de Procesos de Análisis por Cromatografía	SALIDAS / PRODUCTO	CLIENTES / PROCESO SIGUIENTE
- Laboratorio ambiental - Mantenimiento - Logística - Tecnología de la Información	- Muestras Ambientales - Materiales - Consumibles - Reactivos		- Pre-reportes de Análisis. - Gráficos de control - Residuos Ácidos - Residuos Orgánicos - Residuos Peligrosos en General	- Logística - Laboratorio ambiental
RECURSOS UTILIZADOS		DOCUMENTOS APLICABLES	REGISTROS	
- Laboratorio Cromatografía - Cromatógrafo de Gases - EPA CHAPTER 1 - EPA CHAPTER 2 - EPA CHAPTER 4 - LIMS		- PC-09-05 : Análisis de Muestras por CROMATOGRAFIA . IC-ICP_CRO-12 Uso y Control GC 7890A con detector uECD-FID -IC-ICP-13 Uso y Control GC 7890A con detector MS y Headspace. -IC-ICP_CRO-14 Uso y Control GC 7890A con detector MSMS	-FC-09-02-32: Control de Muestras -FC-09-02-10: Control de Gases -FC-09-04-42: Condiciones ambientales -FC-11-01-45: Operatividad de Equipos Cromatografía -FC-09-02-44: Materiales de Referencia	

Figura 4: Ficha de Procesos de Análisis de Muestras Ambientales por Cromatografía de Gases, Fuente: Propia

Nota: Esta ficha de procesos, describe la caracterización con la que inicialmente se gestionó las entradas y salidas del proceso de cromatografía.

1.8. ANTECEDENTES

Las necesidades de las empresas para dar cumplimiento a los requerimientos del ministerio del ambiente, para el cumplimiento de sus compromisos ambientales, crea la necesidad de contar con laboratorios que cuenten con la acreditación por parte de INACAL, para realizar ensayos acreditados en los parámetros que establecen los Estándares de Calidad Ambiental (ECA).

Entre las principales empresas en las que se pueden identificar esta necesidad se encuentran las empresas del sector minero debido al impacto de este sector en nuestro país, la necesidad de ampliar los servicios analíticos como los cromatográficos es debido a la exigencia de la normativa peruana en mitigar los impactos ambientales y el

proteger al ecosistema evitando la contaminación en los relaves o desechos mineros.

Otra gran área de impacto es el sector petrolífero debido a que sus procesos extractivos generan alta contaminación en cuerpos de agua y suelo por lo que es vital para su gestión demostrar ante la autoridad que sus procesos están desarrollados contemplando la debida gestión de sus controles operacionales ambientales entre los que se encuentran el monitoreo de aspectos ambientales de sus procesos.

El Ministerio del Ambiente (MINAM) es la entidad nacional responsable de establecer los lineamientos para el control del impacto ambiental que puedan generar este tipo de empresas y otras del rubro industrial y de servicios (estaciones de servicio por ejemplo), es importante tomar en consideración que todas las empresas que detecten aspectos que generen impactos en el ambiente, están obligados a gestionar estos impactos a través de un instrumento de gestión ambiental y de esta manera monitorear que estos impactos están controlados, a través de informes de ensayo con laboratorios que demuestren confiabilidad en que sus resultados siguen una metodología acreditada y que la calidad de estos ensayos siguen altos estándares, que lleven a resultados confiables, desde la toma de muestra hasta el informe de ensayo.

1.9. IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Los servicios prestados por CERTIMIN S.A. para muestras ambientales requieren el análisis de parámetros orgánicos e inorgánicos, estos servicios se brindan por lo general de a través de servicios tercerizados

El tiempo de respuesta para la entrega de los reportes ambientales era mayor que los que ofertaban la competencia debido que al no contar con un laboratorio instrumental de ensayo de parámetros orgánicos acreditados de acuerdo a los requisitos del ministerio del ambiente reglamentados a través de los Estándares de Calidad Ambiental, y acreditados por INACAL, se veía en la necesidad de tercerizar los

servicios de análisis a aquellos laboratorio de la competencia que cuenta con servicios de análisis de ensayo de tercer parte, y que en la práctica se pudo observar que daban prioridad a las muestras que consideraban que eran más urgente.

Se identifican las siguientes consecuencias a partir de este problema:

- Bajos ingresos económicos a la empresa CERTIMIN S.A.
- Los clientes prefieren laboratorios que cuenten con laboratorios acreditados en métodos cromatográficos.
- Los tiempos de respuesta para la entrega de informes ambientales son mayores que de la competencia.
- El tiempo que tienen los analistas para preparar los informes ambientales son muy cortos debido a que los reportes de cromatografía llegan con pocos días para la entrega de resultados, o llegan fuera de fecha, lo que obliga a realizar horas extras para cumplir con las fechas de entrega, esto crea malestar en el personal debido a la continua necesidad de realizar horas extras.
- Quejas por parte de los clientes que reciben sus informes fuera de tiempo.

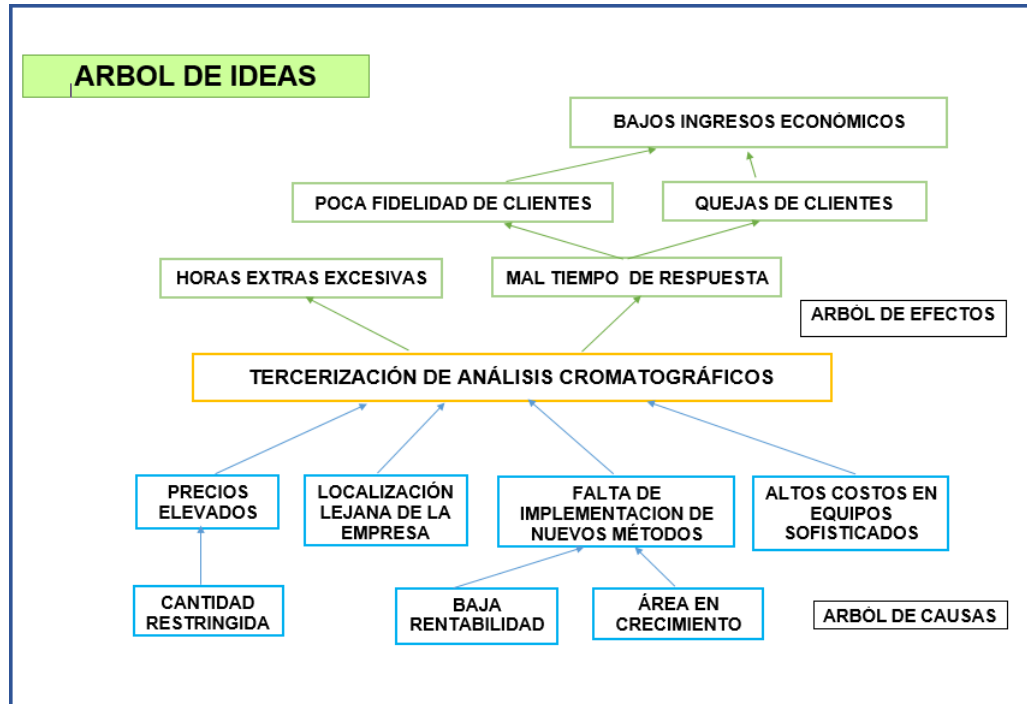


Figura 5: Árbol de Ideas, Fuente: Propia

Nota: En este árbol de ideas podemos observar, que la principal razón para implementar el laboratorio de cromatografía, es debido a que la tercerización de análisis cromatográficos genera pérdidas en CERTIMIN.

1.10. IMPORTANCIA

Las razones por la cual se eligió este tema para el informe, es la continua demanda en el mercado de productos nuevos y servicios entre los cuales están los análisis de TPH, COV's, BTEX, Semivolátiles, etc., que es algo sofisticado en cuanto respecta a tecnología y resultados confiables, para lo cual la empresa decidió invertir en el mismo para completar su línea de productos ofrecidos, motivo por el cual se justifica la elaboración de esta tesina de mejora por procesos.

Esta mejora tiene como finalidad, alcanzar la satisfacción del cliente del mercado nacional, brindándole nuevos servicios, no descontándose que en el futuro, la misma se puede desarrollar para el mercado internacional, y contar con nuevas sedes. Para garantizar la viabilidad de la presente investigación, ejecución del proyecto propuesto, contamos con el apoyo de la empresa CERTIMIN S.A.

II. FUNDAMENTACIÓN DE LA EXPERIENCIA PROFESIONAL

2.1. Marco Teórico

2.1.1. Hidrocarburos de Petróleo

Los hidrocarburos de totales de petróleo (TPH, por sus siglas en inglés), se usa para describir a una gran familia de varios cientos de compuestos químicos originados del petróleo crudo, el petróleo crudo es usado para manufacturar productos de petróleo. Se les llama hidrocarburos porque casi todos los componentes están formados enteramente de hidrogeno y carbono. Los crudos de petróleo pueden contener diferentes cantidades de sustancias químicas; asimismo, los productos de petróleo también varían dependiendo del crudo de petróleo del cual se produjeron. La mayoría de los productos que contienen TPH se incendian. Algunos TPH son líquidos incoloros o de color claro que se evaporan fácilmente, mientras que otros son líquidos espesos de color oscuro o semisólidos que no se evaporan.

Debido a que hay muchos productos químicos diferentes en el petróleo crudo y en otros productos de petróleo no es práctico medir cada uno en forma separada sin embargo es útil medir la cantidad total de TPH en un sitio.

2.1.2. Contaminación por Hidrocarburos de Petróleo

Entre las principales razones por la cual las entidades del estado exigen que los parámetros de hidrocarburos totales de petróleo y sus derivados estén por debajo de los límites máximos permisibles que declaran la legislación peruana en los diferentes cuerpos de agua, es debido al impacto que esta tiene en el medio ambiente y en el ser humano.

Efectos del vertido de crudo en la naturaleza y economía

- Alteración física y química de los hábitats naturales (las especies más resistentes toman los espacios dejados por otras especies desaparecidas).

- Efectos físicos en la flora y fauna, que pueden llegar a ser letales.
- La fauna puede verse afectada por varios factores: la persistencia de una mancha de crudo limita el paso de la luz y por tanto reduce la actividad fotosintética de muchas plantas, si la mancha las cubre dificulta también su función reproductora y la fijación.
- Cambios de mayor o menor importancia, según el vertido, en las comunidades y organismos del área afectada.
- Cambios en los hábitos de poblaciones migratorias (aves o peces).
- Contaminación en especies de la cadena alimenticia humana, peces, moluscos (aunque sobrevivan pueden estar contaminados y por tanto ser perjudicial su consumo).
- Pérdida de zonas pesqueras o marisqueras.
- La transparencia que queda al limpiar las áreas marinas contaminadas se debe a la inexistencia de fauna y fitoplancton.
- Pérdida de parajes con valor natural, recreativo o vacacional.
- Mala imagen para los sectores dependientes de la costa y el mar.
- Suspensión temporal de las actividades industriales o de ocio que en sus procesos requieran agua de mar limpia (piscifactorías, acuarios...).
- Problemas para la navegación, afectando a sistemas de refrigeración de los motores.



Figura 6: Accidente en Plataforma de Extracción de Petróleo, Fuente: EL PAIS

Nota: En la figura se puede observar la contaminación del agua de mar generada por un accidente en una plataforma petrolera.



Figura 7: Derrame de Petróleo, Fuente: EL PAIS

Nota: Los derrames petroleros generados por los procesos de extracción o transporte, son de alto impacto para la biosfera.



Figura 8: Aves Marinas Afectadas por Derrame de Petróleo, Fuente: EL PAIS

Nota: Ejemplo del impacto de los derrames petroleros en la fauna marina.

2.1.3. Efectos de los hidrocarburos en la salud humana

Algunos de los hidrocarburos presentes en el crudo tienen una conocida toxicidad para el ser humano pero, de la mayoría de ellos desconocemos el grado de peligrosidad.

Entre estos compuestos destacan por sus efectos en la salud los hidrocarburos aromáticos simples y los policíclicos (PAH).

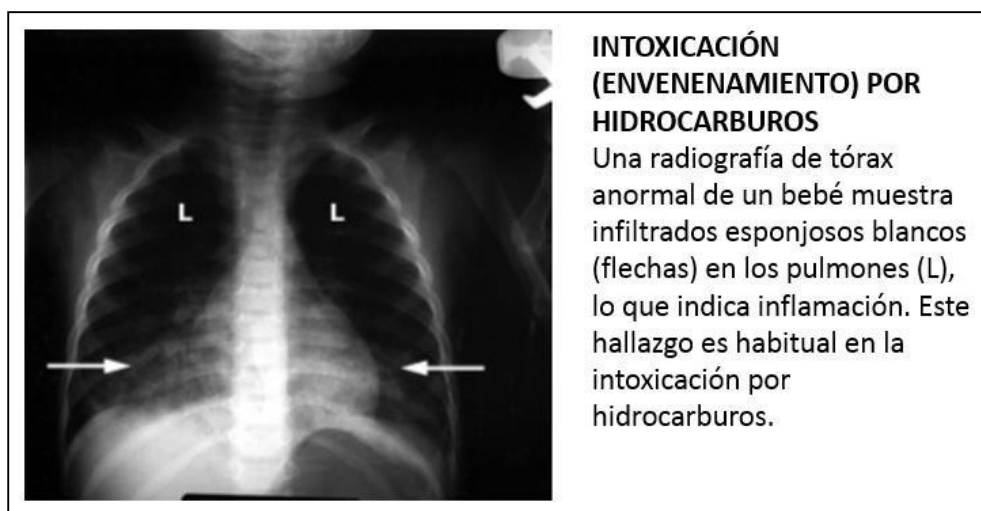


Figura 9: Efectos de los Hidrocarburos Totales de Petr6leo en los Seres Humanos, Fuente: Manual MSD

Nota: Ejemplo del impacto de la intoxicaci6n por hidrocarburos en un beb6.

a. Ingesta:

La ingest6n de hidrocarburos puede afectar 3 sistemas org6nicos fundamentales: pulm6n, aparato gastrointestinal y sistema nervioso.

- Pulm6n, los s6ntomas respiratorios son: tos, ahogo, sibilancias y ronqueras. S6ntomas de distr6s respiratorio como tos persistente, cianosis, retracci6n intercostal, taquipnea. Generalmente se inician inmediatamente despu6s de la ingesta de hidrocarburos.
- Generalmente son irritantes de boca, faringe e intestino. Se han observado v6mitos espont6neos hasta en el 40% de los pacientes. Muchos presentan nauseas, malestar intestinal, distensi6n abdominal, eructos y flatulencia.
- SNC (sistema nervioso central), es inusual la aparici6n de s6ntomas como letargia, aturdimiento estupor y coma (conviene descartar en este caso la presencia de aditivos t6xicos como insecticidas o HC arom6ticos, o bien la posibilidad de una ingesta intencional de gran volumen, o bien la presencia de una neumon6a por aspiraci6n grave).

b. Aspiración:

El pulmón es el principal órgano objetivo de la toxicidad por hidrocarburos. La toxicidad pulmonar aparece fundamentalmente por aspiración. La toxicidad pulmonar del hidrocarburo aspirado es el resultado de la inhibición de la actividad surfactante y de la lesión directa de los capilares y el tejido pulmonar.

El riesgo de aspiración depende de las propiedades de viscosidad, volatilidad, y tensión superficial del hidrocarburo. El mayor riesgo de aspiración corresponde a un producto de baja viscosidad, baja tensión superficial y gran volatilidad.

c. Contacto:

Dermatitis de contacto: produce irritación de la piel y picores, la piel en este estado facilita la absorción de los componentes del crudo.

Se ha asociado un aumento del riesgo de cáncer de piel con la presencia de hidrocarburos poliaromáticos (PAH).

Irritación de los ojos por contacto con gotas de crudo. Algunos componentes pueden ser absorbidos a través de la córnea.

d. Descripción toxicológica de algunos componentes de los hidrocarburos:

- Benceno: Puede entrar en el cuerpo vía el tracto respiratorio, el tracto gastrointestinal o a través de la piel. En trabajadores expuestos al benceno, se ha comprobado que el 20% - 40% lo absorben por la piel. Causa irritación en la piel, ojos y parte superior del tracto respiratorio. Mayores exposiciones pueden producir depresión, dolores de cabeza, vértigo y náuseas. Es considerado cancerígeno para el ser humano y no existe ningún nivel de seguridad conocido. En trabajadores expuestos al benceno se ha comprobado un incremento en la frecuencia de leucemias, mientras que en mujeres embarazadas, el benceno se acumula en el suministro sanguíneo del feto.

- Tolueno: Es rápidamente absorbido a través del tracto respiratorio y, se cree que su absorción por la piel es mínima. Sus principales efectos son sobre el sistema nervioso. Se han observado efectos a niveles de tan sólo 375mg/m³ (100 ppm). Estos pueden ir desde fatiga, dolores de cabeza, irritación de garganta y ojos, confusión mental, debilitamiento muscular o, incluso, insomnio.
- Xileno: Produce irritación de garganta, nariz, ojos y tracto respiratorio a exposiciones de 110-460 ppm. Causa efectos en el sistema nervioso similares a los del tolueno. En altas dosis puede provocar neumonitis y deterioro renal y hepático.
- PAH: Los hidrocarburos aromáticos policíclicos también están presentes en el crudo. Existen cientos de PAH, si bien entre los más conocidos se encuentra el benzo-(a)-pireno (BaP). Los PAH pueden provocar cáncer de piel y pulmón y, dada su gran potencial cancerígeno, no existen límites de seguridad recomendados.

Algunos de los compuestos de los TPH pueden afectar también al sistema nervioso.

2.1.4. Legislación de la Calidad del Agua en el Perú

La importancia de la legislación de la calidad del agua en el Perú, se encuentra en la necesidad de las empresas públicas y privadas de poder controlar los parámetros del agua, presentes en sus actividades, ya sea que esta sea un insumo o un producto de las mismas, entre las más importantes podemos presentar como ejemplo:

a. Estándar de Calidad Ambiental (ECA) – Agua (DS 002-2008 MINAM)

A través del decreto supremo 002-2008 el Ministerio del Ambiente, aprobado el 31 de Julio de 2008, estableció el nivel de concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, presentes en el agua que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente, y que son usados dentro por

las empresas como referencia para los compromisos ambientales dentro de sus instrumentos de gestión ambiental, y por los laboratorios de ensayo como límite objetivo para definir la metodología y tecnología que deben usar para obtener límites de detección y cuantificación que puedan ser aceptables para los requerimientos de sus clientes.

b. Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano (DS N° 031-2010-SA)

El Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano, aprobado el 26 de septiembre de 2010 a través del DS N° 031-2010-SA, establece límites máximos permisibles en lo que se refiere a parámetros microbiológicos, parasitológicos, organolépticos, químicos orgánicos e inorgánicos y parámetros radiactivos, también le asigna nuevas y mayores responsabilidades a los Gobiernos Regionales, respecto a la Vigilancia de la Calidad del Agua para Consumo humano; además de fortalecer a la DIGESA, en el posicionamiento como Autoridad Sanitaria frente a estos temas.

2.1.5. Metodologías para la Determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo

Existen diversas metodologías para determinar la cantidad de TPH en una muestra de agua, la elección de una metodología en específico depende del límite máximo permisible objetivo que se requiera para el tipo de muestra de agua, entre las más destacadas tenemos:

- Determinación de hidrocarburos totales del petróleo (TPH) por IR (ver Anexo 1).
- Hidrocarburos (HC) en Aguas por Extracción Soxhlet o Líquido-Líquido y Gravimetría (ver Anexo 2).
- Determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo por cromatografía de gases con Detector de Ionización de Llama (FID).

Para el propósito de este proyecto desarrollaremos el marco teórico de la metodología de Cromatografía de Gases.

a. Determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo por cromatografía de gases con Detector de Ionización de Llama (FID)

La cromatografía gaseosa es una técnica de separación en el cual los componentes de una mezcla se reparten entre dos fases: la fase estacionaria (líquida), que posee una superficie de exposición muy grande y la otra, la fase móvil, que es un gas que circula en contacto con la fase estacionaria. La muestra se vaporiza en el sistema de inyección y es transportada por la fase móvil gaseosa (gas carrier) a través de la columna. El reparto o partición de los componentes de la muestra con la fase estacionaria, se basa en sus diferentes solubilidades en esta fase a una temperatura dada. Por lo tanto, los componentes de la mezcla (solutos o analitos) se separan entre sí en base a sus presiones de vapor relativas y de acuerdo a sus afinidades con la fase estacionaria. Este tipo de proceso cromatográfico se denomina elución.

Los principales componentes en un sistema de cromatografía gaseosa son: la fuente de gas portador, el sistema de inyección, el horno que contiene la columna, el detector y el sistema de registro e integración

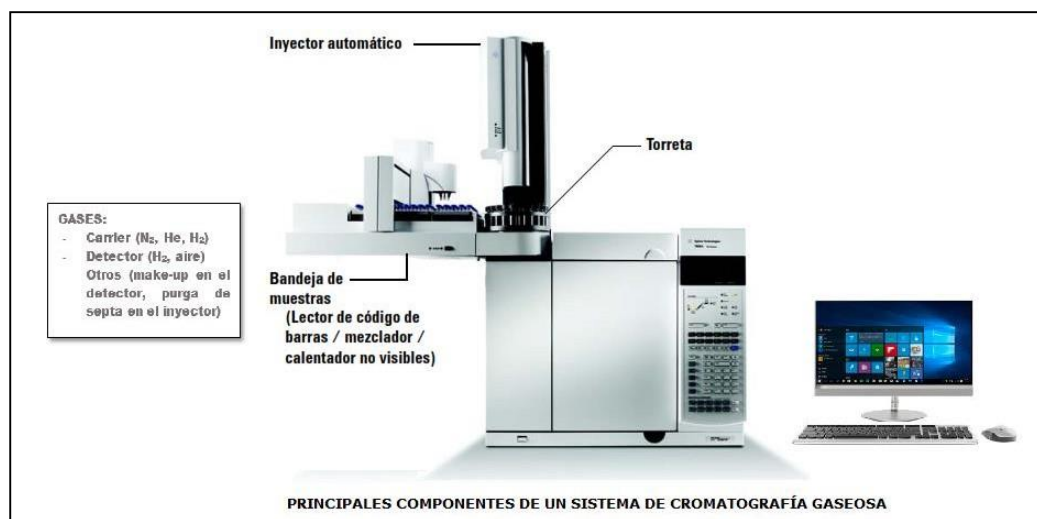


Figura 10: Principales Componentes de un Cromatógrafo de Gases, Fuente: Agilent Technologies G3430-9 011 – Guía de Funcionamiento
Nota: En la siguiente figura se puede observar el equipo usado para implementar el análisis de hidrocarburos totales de petróleo. Se puede

observar el muestreador y el inyector líquido y el cromatógrafo de gases

Gas carrier: La función principal del gas carrier es transportar la muestra a través de la columna. Es la fase móvil, debe ser inerte en las condiciones usadas y no debe interactuar químicamente con la muestra. Una segunda función es actuar como una matriz conveniente en el detector para la medida de los componentes en la mezcla.

La selección del gas carrier (portador) dependerá fundamentalmente del tipo de detector utilizado. Los gases más utilizados son N₂, H₂, He o Ar. El H₂ tiene la menor viscosidad de todos, lo que significa que su uso es ventajoso en columnas capilares largas en las cuales se requiere flujos relativamente altos. La curva de van Deemter, que relaciona la altura de plato teórico de la columna con la velocidad de flujo lineal de la fase móvil, a partir de la cual la eficiencia de la columna puede ser optimizada, es muy diferente para el H₂ y N₂. Como se ve en la Figura hay un mínimo más achatado para el H₂, lo que determina una eficiencia de la columna considerablemente mayor a velocidades de flujo altas.

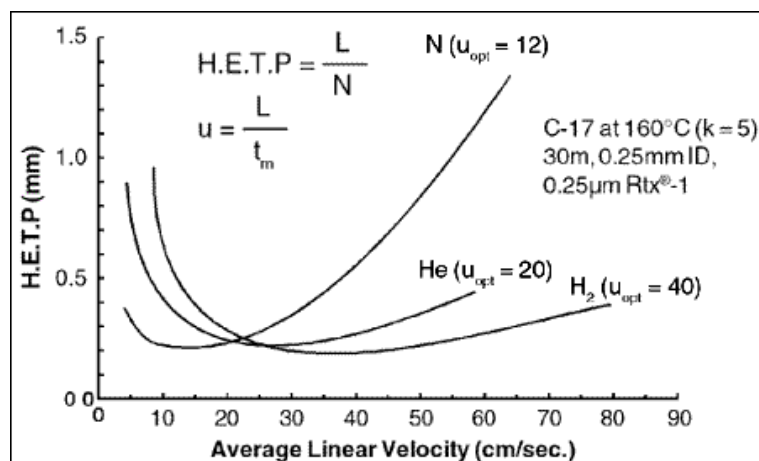


Figura 11: Curva de Van Deemter, FUENTE: RESTEK Selección de gas portador.

Nota: En esta gráfica se puede observar las ventajas de seleccionar al Helio, sobre el Nitrógeno como gas carrier, a pesar que el Hidrógeno es más rápido, la principal razón del porque no es seleccionado es por ser muy inflamable y genera muchos accidentes en el laboratorio.

Sistemas de inyección: La muestra a ser analizada por cromatografía gaseosa puede ser de diferente naturaleza: gases, líquidos y sólidos. En consecuencia, el sistema de inyección debe contemplar estas características y permitir que la muestra sea introducida al cromatógrafo en forma rápida y cuantitativa. Para cada caso, se requiere de diferentes tipos y tamaños de columnas y por lo tanto se dispone de diferentes sistemas de inyección. Para los fines de esta discusión, se considerarán sólo columnas capilares y el sistema de inyección más frecuente, que involucra la aplicación de un divisor (sistema split) de flujo, o la eliminación del mismo (sistema splitless).

Mientras que la inyección de la muestra en columnas empacadas normalmente no presenta problemas, una forma de introducir cantidad una pequeña y definida de muestra en una columna capilar, consiste en utilizar el sistema “split”, es decir que sólo una cierta cantidad de la muestra inyectada llega a la columna. Esta cantidad se determina por la relación de split, la cual normalmente se encuentra en el rango 1:20-1:200. Dado que el sistema de “split-injection” puede provocar discriminación de los componentes de mayor punto de ebullición, no siempre puede ser utilizado con fines cuantitativos.

En todos los casos se debe considerar previamente el uso de jeringas apropiadas. El material de la aguja es acero inoxidable, al igual que el émbolo, mientras que el cuerpo de la jeringa es de vidrio borosilicatado. Un criterio útil en la selección de jeringas, consiste en utilizar jeringas cuyo volumen total sea al menos dos veces mayor que el volumen a ser inyectado. En todos los casos y aplicaciones, la jeringa y sus partes deben ser cuidadosamente limpiadas y enjuagadas con solventes apropiados entre inyecciones.

Modalidad Split:

Características

- La muestra se vaporiza en un inyector a alta temperatura
- La muestra vaporizada se divide (split) por lo que sólo una parte conocida de la muestra entra a la columna de separación
- La relación normal de split utilizada está entre 10:1 a 200:1
- El operador regula fácilmente la relación de split abriendo o cerrando una válvula y controlando los valores de flujo

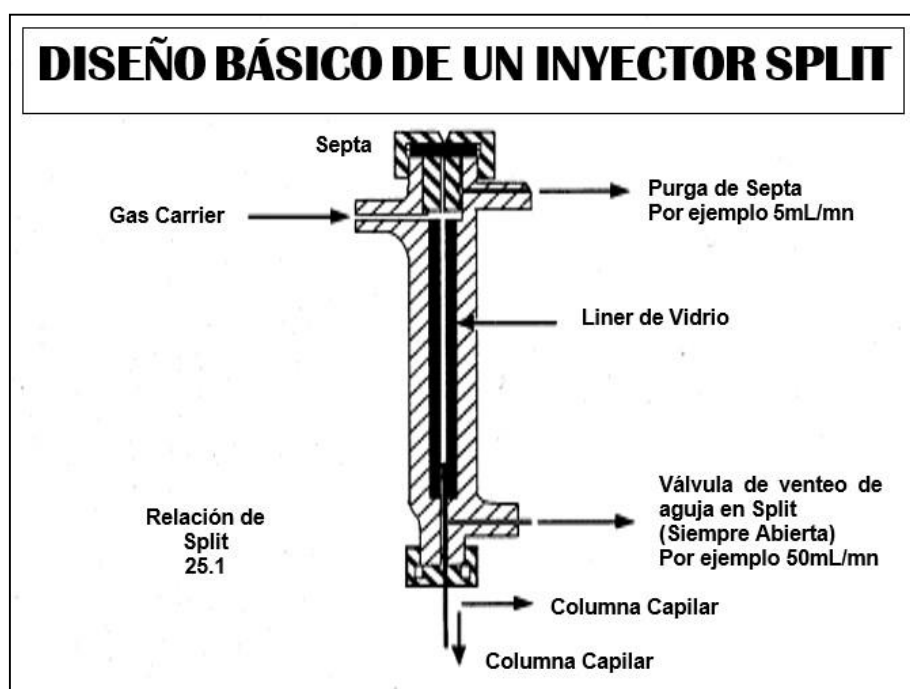


Figura 12: Diseño Básico de un Inyector Split, FUENTE: Propia
Nota: En la figura se observa el esquema de un inyector split, su principal característica es la división de la muestra inyectada (ver válvula de venteo), donde solo parte de esta muestra ingresa a la columna cromatográfica.

Otra forma de inyectar la muestra para columnas capilares es la técnica de “splitless injection”, la cual es particularmente útil para muestras muy diluidas, dado que en este caso el sistema concentra la muestra en la entrada de la columna.

Modalidad splitless: Características y pasos a seguir:

- Se inserta en el inyector la jeringa y se aguarda alrededor de 5 segundos
- Se cierra la válvula de split (requiere purga de septa)
- Se inyectan entre 1 a 3mL en la columna fría
- Se abre la válvula del split luego de 45 segundos para purgar el inyector (flujo 30-50mL/min)
- Iniciar programa de temperatura de la columna (horno)

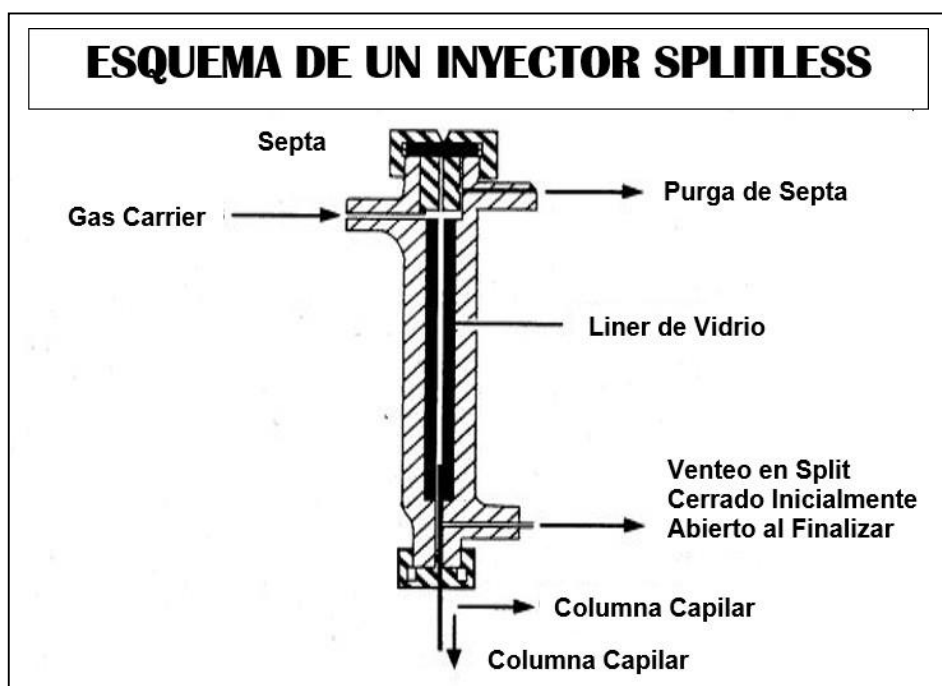


Figura 13: Esquema de un Inyector Splitless, Fuente: Propia
Nota: En el inyector Splitless la válvula de ventoe solo se abre al finalizar el proceso de análisis de la muestra.

Finalmente, otra técnica es la de “on-column injection”, en la cual la muestra es introducida directamente, por medio de una jeringa especial, en la columna, sin calentamiento previo o mezcla con el gas carrier.

Las columnas empacadas contienen la fase estacionaria sobre un soporte inerte, normalmente tierra de diatomeas, y está completamente llena. Las columnas abiertas, en cambio, se caracterizan por un espacio abierto en el centro. Pueden contener un material de soporte (SCOT, support-coated-open tubular columns) o tener directamente cubierta la

pared con la fase estacionaria (WCOT, wall coated-open tubular columns). La mayor parte del trabajo en cromatografía gaseosa actualmente se realiza utilizando columnas de tipo WCOT.

Columna: La decisión más importante en la fijación de los parámetros para un análisis por cromatografía gaseosa, es la selección de la mejor columna o fase estacionaria. La otra decisión importante es la selección de la temperatura de la columna, pero se trata de una decisión menos crítica debido a la amplia posibilidad de programaciones que se pueden seleccionar y ensayar.

En la selección de una fase estacionaria se pueden seguir algunos o todos de los siguientes criterios:

- Información previa acerca de la separación requerida - Las referencias en la literatura y las notas de aplicación son fuente de este tipo de información. Si se encuentran otras columnas disponibles en el laboratorio, evaluar los resultados al utilizarlas.
- Selectividad – Determinar el tipo de interacción potencial entre el compuesto y la fase estacionaria (dispersión, dipolar, enlaces de hidrógeno). Si los compuestos tienen diferentes dipolos o pueden formar puentes de hidrógeno, considerar una fase estacionaria selectiva con esas características.
- Polaridad – Utilizar la fase estacionaria más no-polar que provea las separaciones requeridas.
- Límites de temperatura – Compuestos con altos punto de ebullición o pesos moleculares elevados requieren altas temperaturas de columna para evitar tiempos de retención extremadamente largos. Los límites de temperatura menores para las fases estacionarias polares, restringen su uso a compuestos con bajo o medio punto de ebullición (como aproximación a su volatilidad).
- Actividad de cada compuesto – Las columnas con fases estacionarias no polares generalmente son las más inertes. Con

fases polares se pueden experimentar “tailings” importantes en los picos o adsorción.

- Tiempo de análisis – Algunas fases estacionarias dan separaciones satisfactorias en menos tiempo de corrida.
- Capacidad – Las fases estacionarias similares en polaridad a los compuestos a separar, tienen mayor capacidad para esos compuestos.
- Sangrado – En general, las fases estacionarias no polares tienen menos sangrado. Compuestos con elevados PE o PM eluyen en zonas de alta temperatura donde el sangrado de la columna es más severo. Fases estacionarias no polares no sólo tienen menos sangrado, sino que además el máximo de sangrado ocurre a mayores temperaturas.
- Detectores selectivos – Se deben evitar las fases estacionarias que contengan especies o grupos funcionales que generen una fuerte respuesta a un detector selectivo (ej. cianopropil con NPD). En este caso usualmente ocurren derivas extremas de la línea de base y elevado ruido.
- Versatilidad – Para análisis múltiples, se pueden requerir diferentes fases estacionarias para obtener una óptima separación. En algunos casos, diferentes análisis pueden ser realizados con una sola fase estacionaria sacrificando calidad en la respuesta y obteniendo resultados aceptables. Esta práctica reduce el número de columnas necesarias, lo que reduce la complejidad de su manejo y el costo.

Detectores: El detector debe ser sensible a los efluentes de la columna y capaz de suministrar un registro de la cromatografía en la forma de un cromatograma. La señal del detector debe ser proporcional a la cantidad de cada soluto (analito). Con lo cual debe ser posible realizar un análisis cuantitativo.

Se han desarrollado una gran cantidad de detectores para monitorear los componentes que son separados en el efluente del cromatógrafo de

gases. Los detectores más usados pertenecen a la categoría de ionización. El principio aplicado consiste en la medida de los cambios de conductividad eléctrica causados por cambios en las corrientes de iones generados en la llama del detector.

EL FID es el detector más utilizado, ya que cumple con todos los requerimientos de un buen detector para cromatografía gaseosa: alta sensibilidad, muy buena estabilidad, respuesta rápida (1 msec), bajo volumen muerto (1 mL) y amplia respuesta lineal.

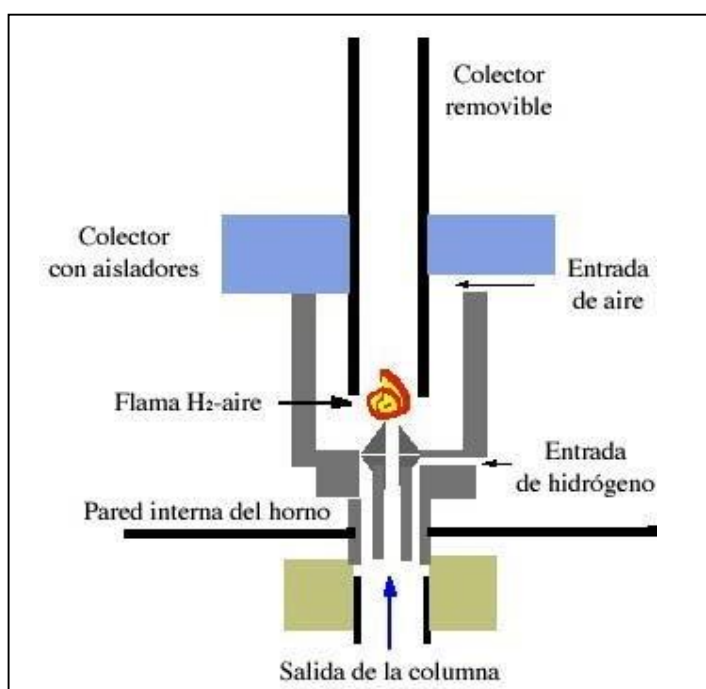


Figura 14: Detector de Ionización de Flama, FUENTE: Cromatografía de Gases – UNAM. Nota: El detector de Ionización de Flama usa el hidrógeno como combustible para separar los enlaces de hidrógeno y carbono, liberando energía que es sentido por el detector.

Características generales del detector de ionización de flama (FID)

- Muy sensible, cantidad mínima detectable 10-11g (aprox. 50ppb)
- Aplicable solamente al análisis de compuestos orgánicos
- Destructivo
- Muy buena linealidad

- Muy buena estabilidad (poco afectada por cambios de flujo o temperatura)
- Límite de temperatura 400°C

Gas carrier H₂, He, N₂ (los gases deben ser de alta pureza)

Cuando se busca minimizar la interferencia de la matriz que contiene los componentes que se quieren analizar, normalmente se recurre al uso de detectores selectivos. En la mayor parte de los casos, estos detectores son más sensibles para elementos específicos que el detector de ionización de llama, lo cual los hace ideales para el análisis de trazas en matrices complejas. Por lo tanto el número de pasos de extracción y concentración puede ser disminuido o aún eliminado.

Algunos de los detectores selectivos más utilizados en cromatografía gaseosa son: el de captura electrónica (ECD) para compuestos clorados, el fotométrico de llama (FPD) para moléculas que contengan azufre y fósforo y el detector de nitrógeno-fósforo (NPD) para compuestos nitrogenados y fosforados.

GC-MS: De los diferentes acoplamientos desarrollados en relación al estudio de mezclas volátiles, el acoplamiento GC-MS es el que ha recibido mayor atención desde su inicio.

Entre las técnicas de acoplamiento de GC-MS, la más utilizada es la de análisis por impacto electrónico (EI). Sin embargo, la técnica de ionización química (CI) tiene cada vez más aplicaciones, desde su introducción en 1966, por la mayor información que permite obtener, siendo particularmente útil para la identificación de ésteres, acetales y cetales. Se puede aplicar ionización química positiva o negativa (gas reactivo: metano, isobutano, amoníaco, NO₂ + metano).

En la figura se muestra un detector de masa cuadrupolar, el proceso esquemático de fragmentación que ocurre por impacto electrónico y algunos resultados que ejemplifican la capacidad del sistema en la identificación de componentes en una mezcla.

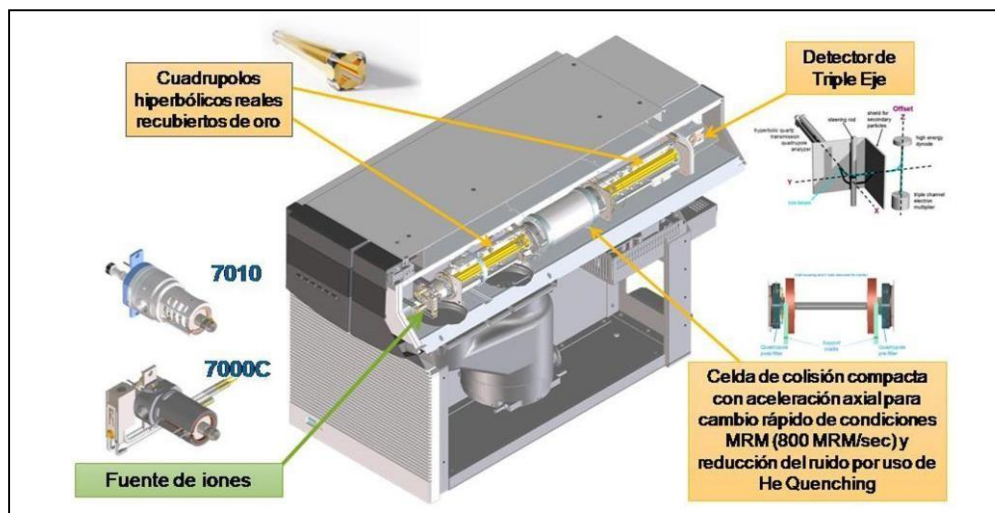


Figura 15: Esquema de un detector GC MS, FUENTE: Interempresas – Industria Vitivinícola

Nota: En la figura se puede observar el esquema de un detector masas.

Procesamiento de datos: El procesamiento de datos en cromatografía incluye tres objetivos:

- Colectar y procesar la señal proveniente del detector de modo de producir un cromatograma y la información correspondiente como área de los picos, tiempos de retención y ancho de picos.
- Colectar y analizar los datos de modo de obtener información cualitativa y cuantitativa y generar los reportes correspondientes
- Optimizar los parámetros cromatográficos.

Los datos obtenidos pueden ser procesados mediante un sistema que incluya un registrador e integrador sin ninguna o muy poca capacidad de procesamiento, o a través de sistemas computarizados que incluyen un procesamiento posterior (post-run analysis) más sofisticado y completo mediante el empleo de un software apropiado.

Análisis cualitativo y cuantitativo en cromatografía gaseosa: En la figura se muestran los principales parámetros que pueden obtenerse a partir de un cromatograma.

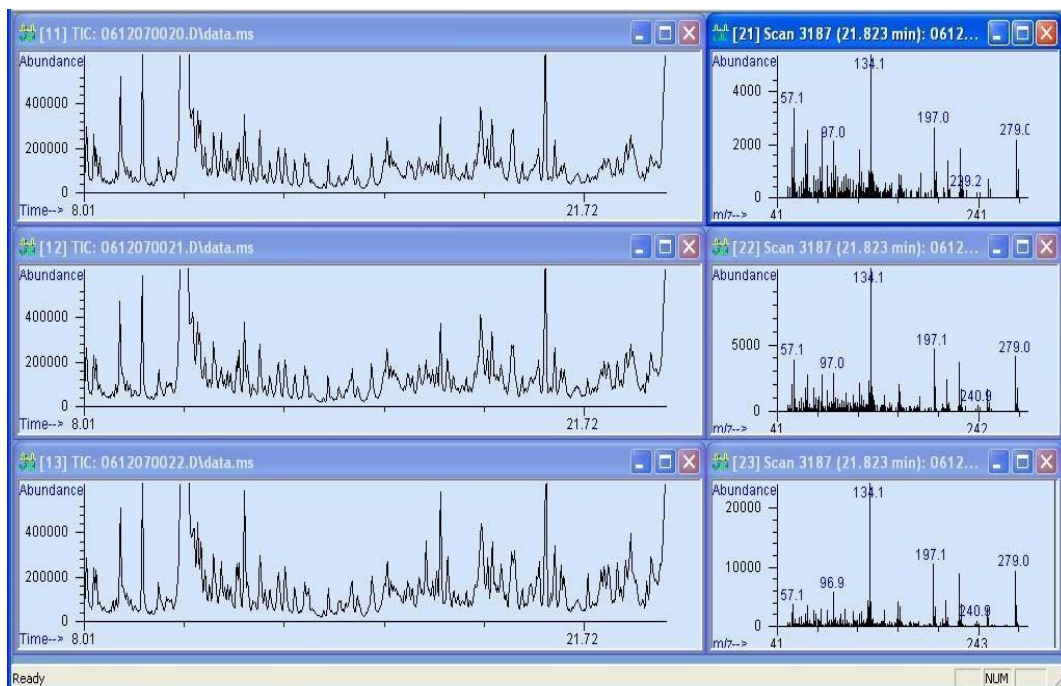


Figura 16: Cromatograma detector GC Masas vs Iones, FUENTE: Agilent Technologies.

Nota: En la figura se puede observar la comparación entre los cromatogramas y sus respectivos espectrómetros de masas

Análisis cualitativo

- Sirve para identificar los componentes presentes en la muestra
- Metodología:

Comparación de los tiempos de retención del problema (tR,x) con los de estándares (tR,s)

Complementar información estructural con métodos espectroscópicos (MS, NMR, IR, UV)

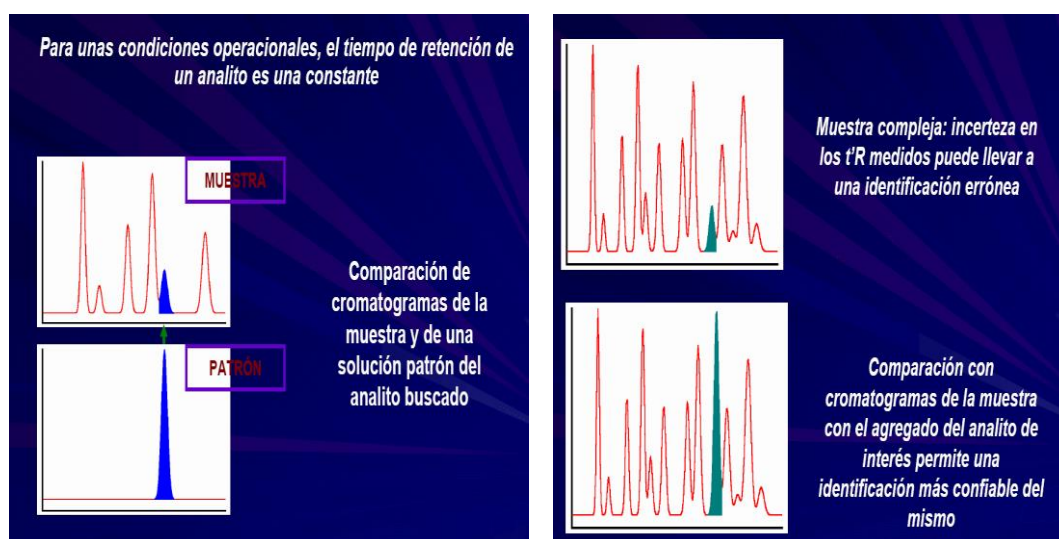


Figura 17: Ejemplo de Determinación Cualitativa, FUENTE: OCW de la universidad de Salamanca.

Nota: En la figura adjunta se puede observar el ejemplo de una determinación cualitativa de un analito objetivo, al ubicarlo en el tiempo de retención y comparando las características del pico formado.

Análisis cuantitativo

- Sirve para determinar la concentración de los componentes presentes en la muestra
- Metodología:
 - Cálculo por altura de pico
 - Cálculo por área de pico

2.1.6. EPA Y LA METODOLOGÍA DE CROMATOGRFIA PARA DETERMINAR HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO

De acuerdo a la información revisada y los límites que se buscan alcanzar dentro del DS 002-2008 MINAM Estándar de Calidad Ambiental para Agua y el DS 031-2010-SA y el Reglamento de Calidad de Agua para Consumo Humano, se decidió usar las siguientes metodologías para la determinación de Hidrocarburos Totales de Petróleo en Agua.

a. EPA 8015D y el Método EPA 3510C.

Equipos complementarios:

- Cromatógrafo de gases Agilent 7890A con detector FID
- UPS para la protección de la información.
- Transformador
- Muestreador automático 7693 marca Agilent Technologies.
- Sistema de aire acondicionado.
- Campana extractora de gases.
- Desionizador/ desmineralizador de agua.
- Sistema purificador de agua.
- Computadora personal.
- Sistema de extracción de gases.
- Equipo de concentración con N₂.
- Software Openlab.

Materiales:

- Soporte de peras
- Probeta graduada de 1L.
- Bagueta.
- Pera de separación de 2 L, con llave de paso de teflón (PTFE).
- Matraz Erlenmeyer de 250mL.
- Viales de vidrio de 2mL, con tapa-septa de teflón (PTFE) (para almacenamiento de concentrados).
- Columna de secado (columna cromatográfica pírex de 20mm ID con lana de vidrio en el fondo y una llave de paso de teflón).

NOTA: Use un pequeño cojín de lana de vidrio Pyrex ® para retener el adsorbente. Prelave el cojín de lana de vidrio con 50mL de acetona por 50mL de solvente de enjuague (diclorometano) antes de empacar la columna con el adsorbente.

- Embudo de Vidrio.
- Papel de filtro Whatman N° 41.
- Fiolas volumétricas, clase A de 5, 10, 20 y 100mL con tapas de vidrio esmerilado o PTFE.
- Dispensadores analógico-digitales de solventes (hexano, diclorometano y acetona).
- Micro jeringa de 0-10uL, 10-100uL, 20-200uL y de 100-1000uL.
- Pipeta Pasteur.

b. Reactivos, Estándar y Diluciones

Reactivos

- Sulfato de sodio (granular, anhidro), Na_2SO_4 : purificar por calentamiento a 400°C por 4 horas.
- Agua reactivo: agua grado 1 libre de compuestos orgánicos.
- Solvente de extracción: Diclorometano (DCM), CH_2Cl_2 , punto de ebullición 39°C , debe ser calidad pesticida o equivalente.
- Ácido sulfúrico 1:1 (Ácido Sulfúrico/agua ultrapura).
- Sílica Gel para cromatografía por columna, 100/200mesh (Davison grado químico 923 o equivalente).

Estándar Primario de Surrogado

Se prepara disolviendo 0.1 gramos de sal de O-Terfenil a 50mL de volumen en una fiola, para obtener una concentración de 2000mg/L en diclorometano.

Estándar TPH: Integración Marker

Solución "Integration Marker": Se emplea para establecer **los tiempos de retención** de la ventana para la cuantificación del TPH TOT, es analizada cada vez que se realice un cambio de columna, cambio de condiciones de operación del equipo o un mantenimiento.

Para este proyecto se utiliza la ampolla marca Agilent, código DRH-FTRPH, identificada como “FTRPH Calibration/Window Defining Standar”, que contiene:

Tabla 1: Contenido del FTRPH Calibration/Window Defining Standar

Analito	CH	Número CAS
n-octano	C ₈	111-65-9
n-decano	C ₁₀	124-18-5
n-dodecano	C ₁₂	112-40-3
n-tetradecano	C ₁₄	629-59-4
n-hexadecano	C ₁₆	544-76-3
n-octadecano	C ₁₈	593-45-3
n-eicosano	C ₂₀	112-95-8
n-docosano	C ₂₂	629-97-0
n-tetracosano	C ₂₄	646-31-1
n-hexacosano	C ₂₆	630-01-3
n-octacosano	C ₂₈	630-02-4
n-triacontano	C ₃₀	638-68-6
n-dotriacontano	C ₃₂	544-85-4
n-tetratriacontano	C ₃₄	14167-59-0
n-hexatriacontano	C ₃₆	630-06-8
n-octatriacontano	C ₃₈	7194-85-6
n-tetracontano	C ₄₀	4181-95-7

Nota: Esta tabla describe los analitos de la solución Integración Marker que contiene alcanos desde 8 carbonos hasta 40 carbonos.

Trasvasar el contenido de esta ampolla (1mL) a un vial ámbar de 2mL.

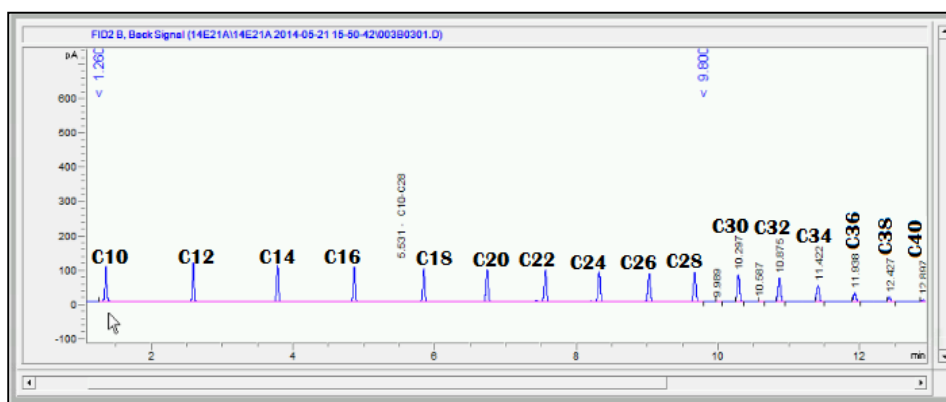


Figura 18: Cromatograma del Integración Marker, FUENTE: Propia. Nota: En esta figura se puede observar le cromatograma del integration marker.

Solución Estándar Primario

Consiste en preparar una solución que contenga 50000mg/L de Diésel, para esto se pesa 1.25g de Diésel comercial en una fiola de 25mL llevando a volumen de aforo con diclorometano.

Diluciones

Estándar Secundario de Surrogado

Se prepara disolviendo 2.5mL de estándar primario de surrogado y se vierte en una fiola de 25mL para obtener una concentración de 200mg/L en diclorometano.

Solución Estándar Secundario

Consiste en preparar una solución que contenga 5000 mg/L de diésel, para esto tomar 2.5ml de la Solución Estándar Primario en una fiola de 25ml llevando a un volumen de aforo con diclorometano.

Soluciones Para La Curva De Calibración (EPA 8015D 11.3.3.1)

A partir de las soluciones patrón, se preparan 8 soluciones de calibración de diferentes concentraciones; Para tal efecto, con la ayuda de una microjeringa previamente enjuagada con diclorometano, se toman las alícuotas de la solución patrón primario de diésel como se indicada en la tabla 1 y enrasando con diclorometano.

Tabla 2: Volumen de Alícuota para Curva de Calibración de TPH

Nivel	Volumen de alícuota (µL)	Concentración del Stock (mg/L)	Volumen final (mL)	Concentración final (mg/L)
1	100	50000	10	500
2	140	50000	10	700
3	100	50000	5	1000
4	200	50000	5	2000
5	400	50000	5	4000
6	500	50000	5	5000
7	800	50000	5	8000
8	1000	50000	5	10000

Nota: La presente tabla muestra las concentraciones de la curva de calibración de hidrocarburos totales de petróleo.

Soluciones Para La Curva De Calibración Del Surrogado

A partir de la solución patrón secundario se preparan 5 soluciones de calibración de diferentes concentraciones; Para tal efecto, con la ayuda de una microjeringa previamente enjuagada con diclorometano, se toman las alícuotas de los estándares de surrogado como se indicada en la tabla 2 y enrasando con diclorometano.

Tabla 3: Volumen de Alícuota para Curva de Calibración de Surrogado

Nivel	Volumen de alícuota (µL)	Concentración del Stock (mg/L)	Volumen final (mL)	Concentración final (mg/L)
1	125	2000	25	10
2	250	2000	25	20
3	125	2000	5	50
4	250	2000	5	100
5	500	2000	5	200

Nota: En esta tabla se pueden observar las concentraciones de la curva para determinar la concentración del surrogado.

Controles de Curva

Para el control de las curvas de calibración se usaran los siguientes estándares sintéticos:

CON-ICB:

Control inicial de verificación de blanco de curva (Diclorometano), determina el aporte del solvente a la curva de calibración.

CON-CCB:

Control continuo de verificación de blanco de curva (Diclorometano), permite hacer un seguimiento del aporte del solvente a la señal de las muestras.

CON-SUR:

Control surrogate (100 mg/L de o-Terfenil en diclorometano), permite verificar la validez de la curva de calibración del surrogado.

CON-ICV:

Control inicial de verificación (5000 mg/L de Diésel 2 en diclorometano usar un stock distinto al de la curva), permite verificar la validez de la curva en los niveles en los que se está calibrando se lee después de realizada la lectura de la curva, su concentración es cercana al punto medio de la curva (+/- 20% drift) se prepara de un stock de distinto origen al stock de la curva.

CON-CCV:

Control continuo de verificación (5000 mg/L de Diésel 2 en diclorometano), permite verificar la validez de la curva en los niveles en los que se está calibrando a través de la secuencia de lectura, su concentración es cercana al punto medio de la curva (+/- 20% drift) se puede preparar de un stock del mismo stock de origen de la curva.

CON-LICV:

Control inicial de verificación de nivel bajo (500 mg/L de Diésel 2 en diclorometano usar un stock distinto al de la curva), permite verificar la validez de la curva en los niveles bajos de la curva en los que se está calibrando se lee después de realizada la lectura de la curva, su

concentración es cercana al punto más bajo de la curva (+/- 20% drift) se prepara de un stock de distinto origen al stock de la curva.

CON-LCCV:

Control continuo de verificación de nivel bajo (500mg/L de Diésel 2 en diclorometano), permite verificar la validez de la curva en los niveles bajos de la curva en los que se está calibrando a través de la secuencia de lectura, su concentración es cercana al punto medio de la curva (+/- 20% drift) se puede preparar de un stock del mismo stock de origen de la curva.

Lavado:

Lavado (Diclorometano), nos ayuda a eliminar posibles arrastres entre lecturas.

Solvente:

Solvente (Diclorometano), verifica que el nivel de arrastre entre muestras este por debajo de los límites de detección.

2.1.7. Proceso de análisis

El proceso de análisis hidrocarburos totales de petróleo en aguas se desarrolla de acuerdo a las siguientes etapas:

a. Recolección de Muestras



Figura 19: Recolección de muestras, Fuente: Ministerio de Salud.
Nota: En la figura se puede observar ejemplos de toma de muestra para análisis de muestras de agua.

Esta etapa es desarrollada por el área de monitoreo ambiental de la empresa CERTIMIN S.A., es de suma importancia hacer control exhaustivo de este proceso para esto se realizara el siguiente control de calidad a la recolección de muestras:

- Envase: Frasco ámbar, tapa con línea PTFE.
- Volumen: 1000 mL
- Temperatura de Preservación: menor o igual a 6 °C
- Tiempo de mantenimiento de la muestra: 7 Días
- Tiempo de mantenimiento del extracto: 40 Días.

- Observación: Si la muestra contiene cloro residual agregar 3mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10% por galón(3.7 L)

Además de esto es necesario el control del proceso de recolección de muestras mediante los siguientes controles:

- **Blanco de viajero (BLV)**, es agua grado 1 libre de compuestos orgánicos, que acompañan al proceso de monitoreo, permanecen preservados en los frascos ámbar en el que se envió y preservados a 4°C, desde el momento en el que se envió hasta el momento de la recepción de las muestras, se muestrea en el laboratorio en dos frascos de 1 litro, uno se queda en el laboratorio y el otro se envía al proceso de monitoreo.
- **Blanco de campo (BLC)**, es agua grado 1 libre de compuestos orgánicos, que acompañan al proceso de monitoreo, permanecen preservados en los frascos ámbar en el que se envió y preservados a 4°C, desde el momento en el que se envió hasta el momento en el que se va a realizar la toma de muestras se le practica el proceso de muestreo del mismo y con los mismos materiales del operario de monitoreo, se muestrea en el laboratorio en dos frascos de 1 litro, uno se queda en el laboratorio y el otro se envía al proceso de monitoreo.
- **Blanco de laboratorio (BLL)**, es agua grado 1 libre de compuestos orgánicos, que acompañan al proceso de almacenamiento de muestras, se muestrea en el laboratorio en dos frascos de 1 litro, y se preservan en el momento en el que las muestras son entregadas a recepción de muestras.
- **Blanco de lavado (BLW)**, es agua grado 1 libre de compuestos orgánicos, que acompañan al proceso de lavado de muestras, se muestrea en el laboratorio en dos frascos de 1 litro y después de realizado el lavado de material de vidrio, se preparan junto con las muestras del lote.

b. Extracción

El proceso de extracción hidrocarburos totales de petróleo en muestras acuosas mediante extracción liquido-liquido, basándonos en principios establecidos en el método EPA 3510C, y sobre muestras extraídas en el Rio Rímac y en la playa la punta.

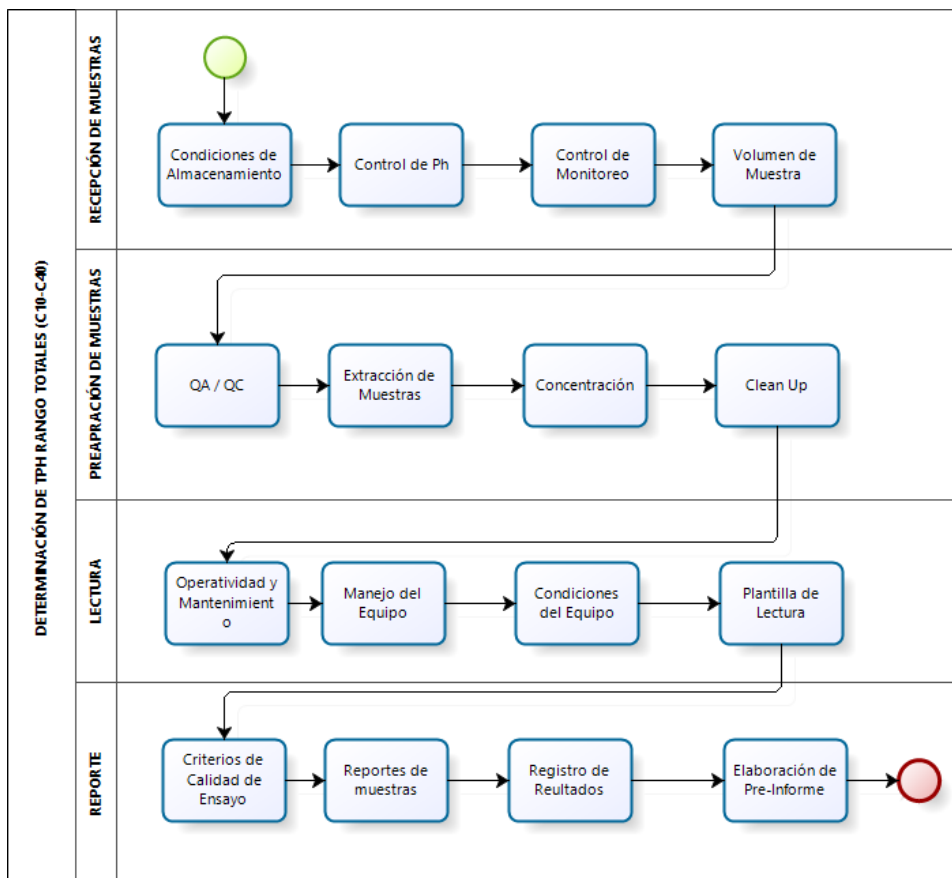


Figura 20: Diagrama de Flujo del Área de Cromatografía, FUENTE: Propia.

Nota: En esta figura se puede observar el diagrama de flujo para el análisis de hidrocarburos totales de petróleo.



Figura 21: Trasvase de la Muestra al Tubo de Decantación,
Fuente: propia.

Nota: con esta fase se inicia el proceso de extracción de muestra



Figura 22: Agregar Diclorometano a la Muestra de Agua,
Fuente Propia

Nota: El diclorometano es agregado directamente en la muestra, dentro del tubo de decantación.



Figura 23: Agitar y Desgasificar dentro de la Campana Extractora, FUENTE: Propia

Nota: Al agitar la muestra, el diclorometano genera mucha presión dentro del tubo de decantación, si no se libera esta presión de la manera como se indica en la figura puede generar pérdidas de muestra, por eso que en las primeras 3 movimientos es necesario, purgar la presión, la presión que se genere va a depender de que tanta concentración de hidrocarburos de petróleo puede contener la muestra. Es necesario comentar que este punto es crucial para la recuperación y la incertidumbre de los resultados.



Figura 24: Dejar que el Solvente Precipite por Gravedad, FUENTE: Propia.

Nota: Con movimiento que genere ese efecto sifon dentro de la muestra, se garantiza el recorrido del solvente a través de toda la muestra.



Figura 25: Retirar el Solvente Precipitado, FUENTE: Propia.

Nota: Es necesario que el solvente precipite en el fondo del tubo de decantación, antes de retirar el solvente, el solvente que no precipite, o quede como emulsión dentro de la muestra, aportará en la incertidumbre de la muestra.

c. Purificación o Clean Up

Debido a que el análisis de Hidrocarburos Totales de Petróleo no será un análisis selectivo de analitos, entonces la cantidad de interferente son mínimos, los elementos que se deben evitar por ser interferentes son:

- Agua: este interferente afecta directamente sobre el relleno de la columna, se elimina usando Sulfato de sodio anhidro.
- Emulsión: estas son de origen orgánico y reaccionan con el diclorometano formando una tercera fase que contienen parte de lo orgánico y parte de lo acuoso, primero dependiendo de la cantidad de emulsión generada este podría disminuir la recuperación de los hidrocarburos y por otra parte esta fase contiene agua que es dañina para la columna, esta se rompe agregando Cloruro de sodio y agitando por dos minutos. La cantidad de Cloruro que puedan pasar a la zona orgánica no afectara el resultado final del análisis.
- Partículas: Estas pueden ser trazas de Sulfato de sodio, Cloruro de sodio, trazas de partículas orgánicas que puedan contener las muestras analizadas, estas serán eliminadas por filtración.



Figura 26: Secar el Extracto Usando Sulfato de Sodio Anhidro, FUENTE: Propia.

Nota: Este proceso es importante debido a que las trazas de agua pueden afectar de manera importante al relleno de la columna cromatográfica, y por lo tanto a los resultados. El sulfato de sodio anhidro atrapa las trazas de agua y se cristaliza, que luego es descartado a través de filtración.

d. Concentrado y Almacenamiento

La concentración de las muestras se hará mediante el evaporador de nitrógeno calentando mediante baño María a 39°C, y concentradas a

1mL si la muestra va a ser analizada en un plazo no mayor a 24 horas será trasvasado a viales de 2mL con tapas de encapsulado, pero si requiere más tiempo para ser analizado serán conservado en viales de 2mL con tapa rosca y a 6°C hasta un máximo de 40 días.

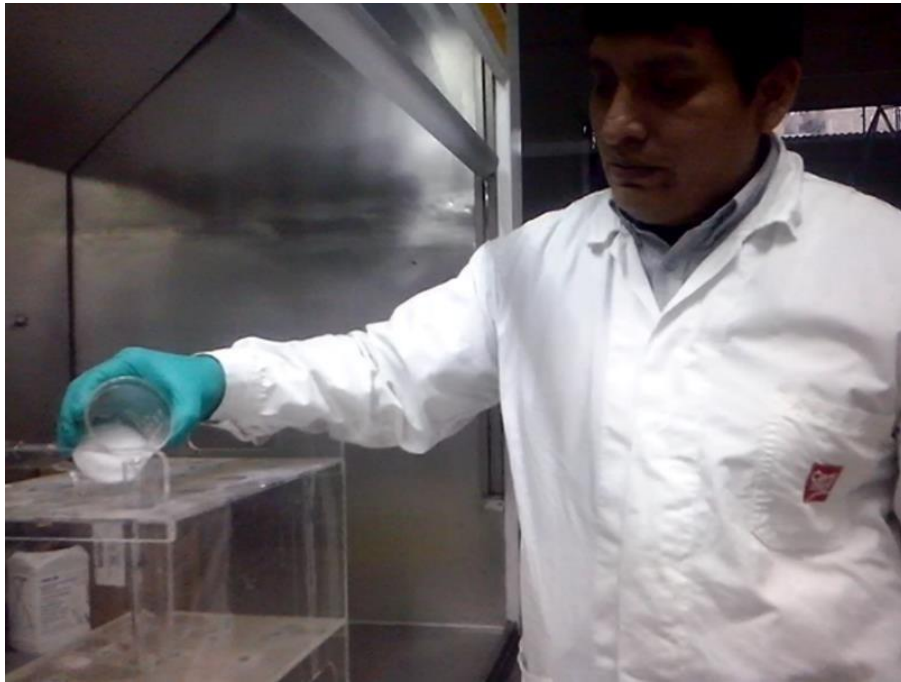


Figura 27: Trasvasar el Extracto Seco a un Tubo de Concentración, FUENTE: Propia

Nota: Este paso se realiza después de secar la muestra con sulfato de sodio anhidro, se trasvasa el solvente filtrado al tubo de concentración, es importante que no queden partículas de sulfato de sodio anhidro en la muestra, porque puede obstruir la aguja de inyección.



Figura 28: Colocar el tubo en el Concentrador de Muestras,
FUENTE: Propia

Nota: Ubicar el tubo de concentración en el equipo concentración, para concentrar el volumen de la muestra a 1 mL.



Figura 29: Colocar la muestra Concentrada en el Vial,
FUENTE: Propia
Nota: En la figura se observa el trasvase de la muestra concentrada al vial.

2.2. Descripción de las actividades desarrolladas para el proceso de implementación.

El proyecto de implementación del análisis de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) para la matriz agua, se encuentra planificada dentro de la fase “Parámetros de Calidad” del proyecto de implementación del laboratorio de cromatografía ”proyecto GC”, que se muestra en la imagen adjunta:

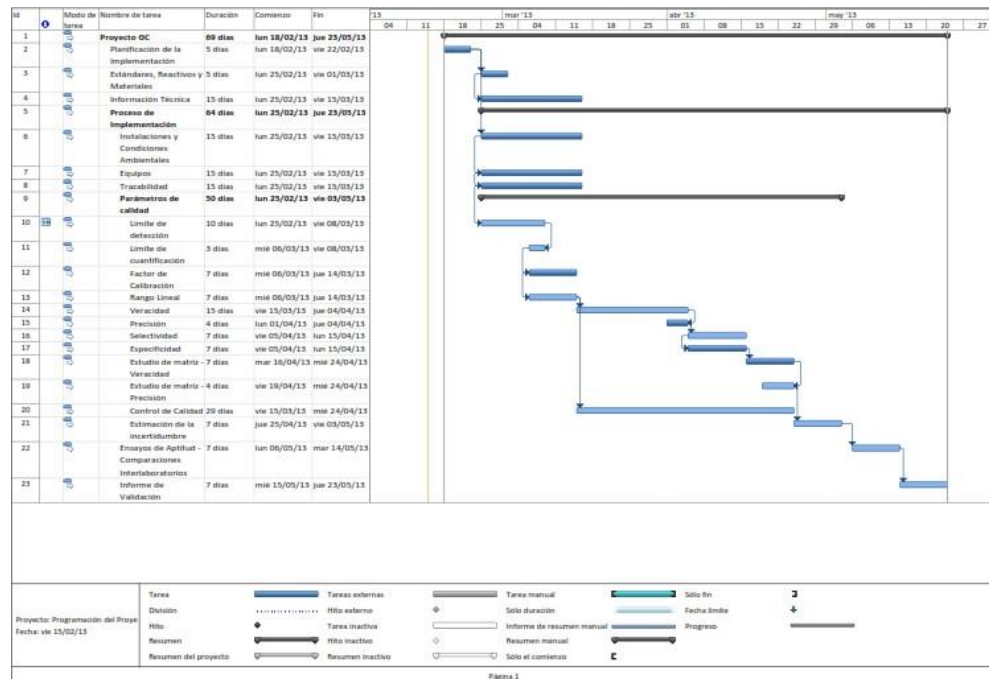


Figura 30: Cronograma de Implementación de TPH C10 - C40, FUENTE: Propia

Nota: en esta figura se puede observar las fases de la implementación a través de este diagrama de Gantt

Las fases del proceso de implementación parámetros de la calidad, se describen a continuación

2.3. Cuantificación Mediante Cromatografía de gases

Los hidrocarburos totales de petróleo serán analizados mediante cromatografía de gases, las condiciones instrumentales son resumidas en la siguiente tabla:

Tabla 4: Parámetros de Configuración del Cromatógrafo

Detector:	FID /390°C			
Inyector:	Automático /300°C			
	Volumen de inyección: 1 µL			
	Fase: Dimetilpolisiloxano al 100%			
	Dimensiones:			
Columna:	Longitud: 5 m. Diámetro Interno: 0,53 mm Espesor de película:0.15 µm			
	Rango de Temperatura: -60 a 400/430°C			
Rampa del Horno:	Ratio (°C/min)	Value (°C)	Tiempo de espera en minutos (min)	Tiempo de corrida en minutos (min)
Inicial	0,00	35	0.5	0.5
1	20	380	0.25	18

Nota: En esta tabla se puede observar las condiciones de operación del cromatógrafo, con lo cuales trabaja la metodología EPA 8015D, modificada para la implementación.

El detalle del proceso de cuantificación y análisis de muestras acuosas se encuentra en los instructivos de análisis de hidrocarburos totales de petróleo y manejo del equipo del laboratorio de cromatografía.

2.3.1. Implementación de Método

La validación se desarrollara a través de los siguientes pasos:

- Preparación de soluciones Fortificadas
- Preparación de Extractos (tres concentraciones) y blancos.
- Cuantificación, para la validación del método se inyecta cada estándar por tres días incluido un blanco. Para las extracciones se realiza la inyección de cada muestra por triplicado por tres días. La inyección es de 1µL
- Determinación y cálculo de parámetros estadísticos
- Linealidad, regresión lineal.
- Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad), diez repeticiones en tres días diferentes.
- Límite de detección, obtenida mediante el uso de los blancos de las mediciones

- Límite de cuantificación, obtenida mediante el uso de los blancos de las mediciones.
- Intervalo de trabajo/rango, se determina mediante el límite de cuantificación como valor inferior.
- Incertidumbre, Se calcula del método y soluciones.

2.3.2. Metodología

Para el desarrollo del método se utilizó los métodos EPA 8015D y 3510C modificados de acuerdo al material y equipo disponible en el laboratorio.

Tabla 5: Variaciones al Método EPA 8015D

VARIACIONES AL MÉTODO EPA 8015D	
Método EPA 8015D	Método desarrollado
Columna 4-30m x 0.53mm, columna capilar de sílica (DB-5, SPB-5, RTx o equivalentes)	Columna DB-HT SimDis 5m de longitud, diámetro interno de 0,53mm Espesor de película:0.15 µm
Condiciones del Equipo	Condiciones del Equipo
Gas portador: Helio	Gas Portador: Helio
Temperatura Inyector: 200°C	Temperatura Inyector: 300
Temperatura Detector: 340	Temperatura Detector: 390
Programa de Temperatura	Programa de Temperatura
Temperatura inicial: 45, hold 3 min Programa: 45 a 275 , 12 c/min	Temperatura inicial:35, hold 0.5min Programa: 35 a 380, 20 °C/min

Nota: En la siguiente tabla se muestra la comparación entre la metodología EPA 8015 D original y las variaciones realizadas para la implementación.

Tabla 6: Variaciones al Método 3510C

VARIACIONES AL MÉTODO 3510c	
Método EPA 3510D	Método Desarrollado
El volumen de solvente usado es de tres extracciones con 60mL de diclorometano	El volumen de solvente usado es de dos extracciones con 40mL de diclorometano

Nota: El volumen de extracción se modificó para hacer coincidir el volumen de solvente de extracción con el volumen del tubo concentrador, el impacto en los resultados de este cambio y el de la metodología en la tabla anterior, serán evaluados en el estudio de la incertidumbre.

2.3.3. Valores De Los Estándares De Calibración

Tabla 7: Valores de las áreas de los estándares de calibración

Nivel	Concentración del estándar (mg/L)	Día 1 (pA)	Día 2 (pA)	Día 3 (pA)
1	0.5	6167	5588	6620
2	0.7	9076	9369	9459
3	1	12823	13308	13279
4	2	21904	24362	26106
5	4	41640	44910	53432
6	5	55826	54811	65629
7	8	85744	90956	107406
8	10	110994	117751	131789

Nota: En esta tabla se puede observar los resultados de la curva de calibración en tres días distintos, en muestras fortificadas en agua ultrapura, los resultados presentados indican concentración vs respuesta, estos datos sirven para determinar la fortaleza de la concentración de las muestras preparadas con la respuesta del equipo para analizarlas.

2.3.4. Valores de las Áreas de las Soluciones Fortificadas

Se usó como matriz agua ultrapura por ser la matriz limpia que puede encontrarse en la empresa.

Tabla 8: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 500 mg/L

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Día 1 (pA)	Día 2 (pA)	Día 3 (pA)
1	0.5	4677	5075	4853
2	0.5	4576	4877	4604
3	0.5	4730	4873	4647
4	0.5	4828	4719	4846
5	0.5	4533	4713	4966
6	0.5	4783	4817	5052
7	0.5	4606	4613	4934

Nota: En esta tabla se observa los resultados de la evaluación de muestras fortificadas en agua ultrapura, en el punto que determina el límite de cuantificación, cualquier límite por debajo de esta concentración y por encima del límite de detección solo determina valores cualitativos, es decir presencia del analito pero no de cuál es la concentración en la que se encuentra.

Tabla 9: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 1000 mg/L.

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	día 1 (pA)	día 2 (pA)	día 3 (pA)
1	1	10068	8963	10855
2	1	10152	9180	10001
3	1	10065	9040	9856
4	1	9830	8760	9443
5	1	10406	8778	9448
6	1	10195	8424	9477
7	1	8583	10525	9211
8	1	10489	9161	9434
9	1	9789	8590	9083
10	1	9292	10457	7787

Nota: En esta tabla se observa los resultados de la evaluación de muestras fortificadas agua ultrapura, en el punto más bajo de la curva, cualquier concentración por debajo de este punto se debe considerar al límite de la cuantificación.

Tabla 10: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 5000 mg/L.

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Día 1 (pA)	Día 2 (pA)	Día 3 (pA)
1	5	53994	45619	53672
2	5	56167	44661	50856
3	5	47274	58076	48940
4	5	50719	45702	47336
5	5	50502	48488	46036
6	5	48661	53326	49266
7	5	55905	46763	50334
8	5	50073	54834	48098
9	5	53229	52194	56434
10	5	49434	49013	50314

Nota: En esta tabla se observa los resultados de la evaluación de muestras fortificadas agua ultrapura, en el punto medio de la curva de la curva, este punto es importante porque determina el punto de control de curva y concentración de muestras fortificadas.

Tabla 11: Valores de las áreas de la solución fortificada con estándar de 10000 mg/L.

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Día 1 (pA)	Día 2 (pA)	Día 3 (pA)
1	10	109349	114164	120690
2	10	114048	108114	127697
3	10	98515	112829	101517
4	10	92481	110269	99923
5	10	94363	136924	129152
6	10	114911	116388	125813
7	10	116380	119091	122628
8	10	109967	116934	130708
9	10	114347	128084	116372
10	10	112035	132759	125222

Nota: En esta tabla se observa los resultados de la evaluación de muestras fortificadas agua ultrapura, en el punto más alto de la curva, cualquier resultado encontrado por encima de esta concentración debe ser diluida para confirmar la concentración.

2.3.5. Valores de las Áreas de la Muestra matrices

Tabla 12: Valores de las concentraciones de las muestras fortificadas en agua de consumo.

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Día 1 (pA)	Día 2 (pA)	Día 3 (pA)
1	5	48564	49628	49470
2	5	52939	62732	54222
3	5	51937	48377	56835
4	5	54040	54921	47698
5	5	52410	53137	54591
6	5	47825	54591	50407
7	5	44677	52032	54510
8	5	56555	46885	55021
9	5	54956	55664	56159
10	5	50163	53370	53370

Nota: Resultados de la muestra fortificadas en muestras de agua potable, los valores aquí reportados son de ayuda para determinar la incertidumbre de análisis de muestras de agua consumo humano, tales como agua potable o aguas embotelladas.

Tabla 13: Valores de las concentraciones de las muestras fortificadas en aguas superficiales (rio Rímac).

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Día 1 (pA)	Día 2 (pA)	Día 3 (pA)
1	5	45614	46866	49297
2	5	46218	45632	46053
3	5	45110	47464	49044
4	5	45896	47010	44087
5	5	47325	46257	47822
6	5	52934	44842	51028
7	5	46855	49833	48813
8	5	50139	47638	46395
9	5	47592	44899	47158
10	5	48022	47217	47219

Nota: Resultados de la muestra fortificadas en muestras de agua de rio, los valores aquí reportados son de ayuda para determinar la incertidumbre de análisis de muestras de aguas naturales, que representan a todas aquellas aguas superficiales de bajo contenido en sal.

2.3.6. Cálculos y Resultados

a. Curvas de Calibración del Equipo

Con los valores promedio de cada estándar se procede a construir la curva de calibración de acuerdo a una regresión lineal, la misma que se muestra a continuación:

Tabla 14: Valores promedio de los estándares

Nivel	Concentración del estándar (mg/L)	Día 1 (pA)
1	0.5	6167
2	0.7	9076
3	1	12823
4	2	21904
5	4	41640
6	5	55826
7	8	85744
8	10	110994

Nota: En esta tabla se representa los resultados del análisis de las muestras fortificadas para la curva de calibración día 1.

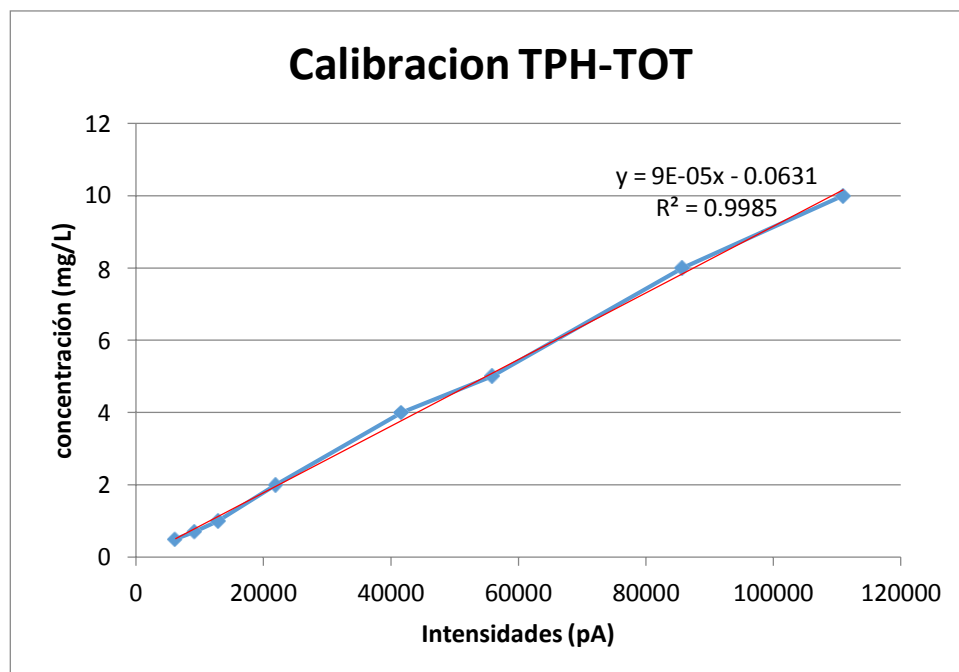


Figura 31: Curva de Calibración TPH-TOT, FUENTE: Propia

Nota: En esta figura se observa la evaluación de la consistencia de la curva de calibración.

Análisis de regresión: Área vs. Conc.

Ecuación 1: Ecuación de regresión de la curva de calibración
 Conc. (mg/L) = - 0.0631 + 0.000092 Area (pA)

Nota: en esta ecuación fue determinada con una regresión lineal realizada a la evaluación de las concentraciones de los estándares de la tabla 14

Tabla 15: Estadística de Área vs. Conc.

Predictor	Coef	SE-Coef	T	P
Constante	-0.06305	0.08161	-0.77	0.469
Área-(pA)	0.00009212	0.00000145	63.46	0

Nota: En esta tabla se muestra la estadística para determinar que el área de las respuestas están relacionadas con las concentraciones del análisis de curva del día 1.

p-Value: 0 < 0.05

Conclusión Área y Conc. Si están relacionadas.

S = 1611.81, R-cuad. = 99.9% R-cuad. (Ajustado) = 99.8%, r = 0.9992

Tabla 16: Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Regresión	1	88.928	88.928	4027.49	0
Error-residual	6	0.132	0.022		
Total	7	89.06			

Nota: En esta tabla se presenta la estadística para determinar si los coeficientes de concentración del día 1, es parte del modelo lineal de la curva de calibración.

p-Value: 0 < 0.05

Conclusión Coeficiente Conc. Si es parte del modelo

Correlaciones: Área, Conc.

Correlación de Pearson de Área y Conc. = 0.999

Valor P = 0.000

p-Value: 0 < 0.05

Conclusión Correlación de Pearson ≠ 0

Correlación de Pearson

0.9992 ≥ 0.995

Conclusión Aceptada.

b. Cálculo de la Concentración de las Soluciones Fortificadas (Agua Ultrapura)

Usando la ecuación de regresión calculamos la concentración de las muestras preparadas en matriz de agua ultrapura:

Tabla 17: Valores de las áreas de la solución fortificada a 0.5 mg/L en agua ultrapura.

Muestra	Concentración del Estándar (mg/L)	Día 1 (mg/L)	Día 2 (mg/L)	Día 3 (mg/L)
1	0.5	0.3625	0.3993	0.3788
2	0.5	0.3532	0.3810	0.3558
3	0.5	0.3674	0.3806	0.3597
4	0.5	0.3765	0.3664	0.3781
5	0.5	0.3493	0.3659	0.3891
6	0.5	0.3723	0.3754	0.3971
7	0.5	0.3560	0.3566	0.3862

Nota: Esta tabla muestra los resultados del análisis de las muestras fortificadas al nivel de concentración del límite de cuantificación

Tabla 18: Valores de las áreas de la solución fortificada a 1 mg/L en agua ultrapura.

Muestra	Concentración del Estándar (mg/L)	Día 1 (mg/L)	Día 2 (mg/L)	Día 3 (mg/L)
1	1	0.8599	0.7579	0.9325
2	1	0.8677	0.7779	0.8537
3	1	0.8595	0.7650	0.8403
4	1	0.8379	0.7392	0.8022
5	1	0.8910	0.7409	0.8026
6	1	0.8716	0.7082	0.8054
7	1	0.7229	0.9020	0.7808
8	1	0.8987	0.7762	0.8014
9	1	0.8342	0.7235	0.7690
10	1	0.7882	0.8957	0.6494

Nota: Estos son los resultados de las muestras que determinan la reproducibilidad y la repetitibilidad en el punto más bajo de la curva.

Tabla 19: Valores de las áreas de la solución fortificada a 5 mg/L, en agua ultrapura.

Muestra	Concentración del Estándar (mg/L)	Día 1 (mg/L)	Día 2 (mg/L)	Día 3 (mg/L)
1	5	4.9123	4.1396	4.8825
2	5	5.1127	4.0513	4.6227
3	5	4.2923	5.2888	4.4460
4	5	4.6101	4.1473	4.2980
5	5	4.5901	4.4043	4.1781
6	5	4.4203	4.8506	4.4761
7	5	5.0886	4.2451	4.5746
8	5	4.5505	4.9897	4.3683
9	5	4.8417	4.7462	5.1373
10	5	4.4915	4.4527	4.5728

Nota: Estos son los resultados de las muestras que determinan la reproducibilidad y la repetitibilidad en el punto medio de curva.

Tabla 20: Valores de las áreas de la solución fortificada a de 10 mg/L, en agua ultrapura.

Muestra	Concentración del Estándar (mg/L)	Día 1 (mg/L)	Día 2 (mg/L)	Día 3 (mg/L)
1	10	10.0190	10.4632	11.0653
2	10	10.4525	9.9051	11.7117
3	10	9.0195	10.3401	9.2964
4	10	8.4628	10.1039	9.1494
5	10	8.6365	12.5629	11.8459
6	10	10.5321	10.6684	11.5379
7	10	10.6676	10.9177	11.2440
8	10	10.0760	10.7188	11.9895
9	10	10.4801	11.7474	10.6669
10	10	10.2668	12.1787	11.4833

Nota: Estos son los resultados de las muestras que determinan la reproducibilidad y la repetitibilidad en el punto más alto de la curva.

c. Cálculo de la Concentración en Muestras de Soluciones Fortificadas (Matrices Fortificadas)

De la misma manera se calcula las concentraciones de las matrices fortificadas:

Tabla 21: Valores de las concentraciones de las muestras fortificadas en agua de consumo.

Muestra	Concentración del Estándar (mg/L)	Día 1 (mg/L)	Día 2 (mg/L)	Día 3 (mg/L)
1	5	4.4113	4.5095	4.4949
2	5	4.8149	5.7184	4.9333
3	5	4.7225	4.3941	5.1744
4	5	4.9165	4.9977	4.3314
5	5	4.7661	4.8331	4.9673
6	5	4.3431	4.9673	4.5813
7	5	4.0527	4.7313	4.9599
8	5	5.1485	4.2564	5.0070
9	5	5.0009	5.0663	5.1120
10	5	4.5588	4.8547	4.8547

Nota: en esta tabla se muestra los resultados de la fortificación de 5 mg/L de TPH en muestras de agua potable.

Tabla 22: Valores de las concentraciones de las muestras fortificadas en aguas superficiales (rio Rímac)

Muestra	Concentración del Estándar (mg/L)	Día 1 (mg/L)	Día 2 (mg/L)	Día 3 (mg/L)
1	5	4.1392	4.2547	4.4789
2	5	4.1949	4.1408	4.1797
3	5	4.0927	4.3098	4.4556
4	5	4.1651	4.2679	3.9983
5	5	4.2970	4.1985	4.3429
6	5	4.8145	4.0680	4.6386
7	5	4.2536	4.5284	4.4342
8	5	4.5566	4.3258	4.2112
9	5	4.3216	4.0732	4.2816
10	5	4.3613	4.2870	4.2872

Nota: en esta tabla se muestra los resultados de la fortificación de 5 mg/L de TPH en muestras de agua superficial.

Tabla 23: Valores de las concentraciones de las muestras fortificadas en agua de mar (playa la punta)

Muestra	Concentración del Estándar (mg/L)	Día 1 (mg/L)	Día 2 (mg/L)	Día 3 (mg/L)
1	5	4.2878	4.6843	5.3084
2	5	4.3662	4.6499	4.5856
3	5	5.0288	4.5794	5.2595
4	5	4.4782	5.3084	4.8026
5	5	4.4936	4.7670	4.8418
6	5	4.6648	5.2729	4.4128
7	5	5.1661	4.9399	4.5477
8	5	5.0773	4.6275	4.6049
9	5	4.4370	4.9019	4.9883
10	5	5.2729	4.3669	4.5292

Nota: en esta tabla se muestra los resultados de la fortificación de 5 mg/L de TPH en muestras de agua de mar.

d. Cálculo De Parámetros De Validación

Los parámetros de validación evaluados son los siguientes:

i. Linealidad

La evaluación de la linealidad se hizo con tres analistas y en tres días distintos:

Día 1:

Tabla 24: Valores promedios de los estándares

Nivel	Conc. (mg/L)	Área (pA)	Residuos estandarizados
1	0.5	6167	-0.03924
2	0.7	9076	-0.56170
3	1	12823	-0.89587
4	2	21904	0.33423
5	4	41640	1.63534
6	5	55826	-0.57710
7	8	85744	1.32267
8	10	110994	-1.64882

Nota: Estos son los resultados del día 1 del estudio de linealidad, las concentraciones de las muestras son de la curvas de calibración.

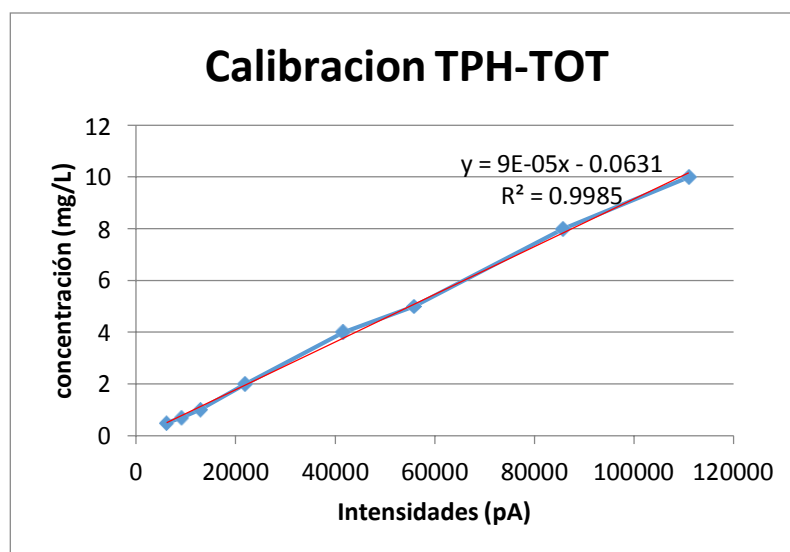


Figura 32: Curva de Calibración Día 1, FUENTE: Propia
Nota: Se observa que la curva tiene un coeficiente de correlación aceptable ($r > 0.995$)

Análisis de regresión: Área vs. Conc.

Ecuación 2: Ecuación de curva de calibración día 1

$$\text{Conc. (mg/L)} = -0.0631 + 0.000092 \text{ Área (pA)}$$

Nota: Esta ecuación se elaboró con los datos de la curva de calibración de la tabla 24.

Tabla 25: Estadística de Área vs. Conc.

Predictor	Coef	SE-Coef	T	P
Constante	-0.06305	0.08161	-0.77	0.469
Área-(pA)	0.00009212	0.00000145	63.46	0

Nota: Los resultados de esta estadística muestra que el área y la concentración de la curva de calibración del día 1 están relacionados ($P < 0.05$).

p-Value: $0 < 0.05$

Conclusión Área y Conc. Si están relacionadas.

S = 1611.81 R-cuad. = 99.9% R-cuad. (Ajustado) = 99.8% $r = 0.9992$

Análisis de varianza

Tabla 26: Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Regresión	1	88.928	88.928	4027.49	0
Error-residual	6	0.132	0.022		
Total	7	89.06			

Nota: Los resultados del análisis de varianza de la curva de calibración del día 1, demuestran que el coeficiente de concentración de la ecuación es parte del modelo lineal ($P < 0.05$).

p-Value: $0 < 0.05$

Conclusión Coeficiente Conc. Si es parte del modelo

Correlaciones: Área, Conc.

Correlación de Pearson de Área y Conc. = 0.999

Valor P = 0.000

p-Value: $0 < 0.05$

Conclusión Correlación de Pearson $\neq 0$

Correlación de Pearson

$0.9992 \geq 0.995$

Conclusión: Aceptado

Día 2.

Tabla 27: Valores promedios de los estándares

Nivel	Conc. (mg/L)	Área (pA)	Residuos estandarizados
1	0.5	5588	0.26220
2	0.7	9369	-0.60008
3	1	13308	-0.87069
4	2	24362	-0.59782
5	4	44910	0.74374
6	5	54811	1.61779
7	8	90956	0.80470
8	10	117751	-1.91979

Nota: Estos son los resultados del día 2 del estudio de linealidad, las concentraciones de las muestras son de la curvas de calibración.

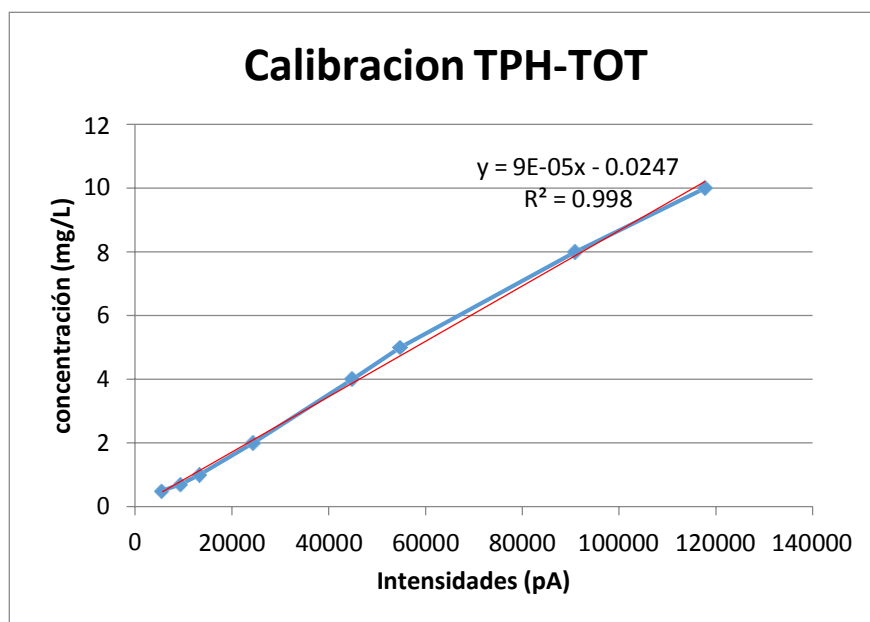


Figura 33: Curva de Calibración Día 2, FUENTE: Propia

Nota: Se observa que la curva de calibración del día 2, tiene un coeficiente de correlación aceptable ($r > 0.995$).

Análisis de regresión: Área vs. Conc.

La ecuación de regresión es

Ecuación 3: Ecuación de curva de calibración día 2

$$\text{Conc. (mg/L)} = -0.0247 + 0.000087 \text{ Área (pA)}$$

Nota: Esta ecuación se elaboró con los datos de la curva de calibración de la tabla 27.

Tabla 28: Estadística Área vs. Conc.

Predictor	Coef	SE-Coeff	T	P
Constante	-0.02466	0.09365	-0.26	0.801
Área-(pA)	0.00008696	0.00000158	54.98	0

Nota: Los resultados de esta estadística muestra que el área y la concentración de la curva de calibración del día 2 están relacionados ($P < 0.05$).

p-Value: $0 < 0.05$

Conclusión Área y Conc. Si están relacionadas.

S = 0.171472 R-cuad. = 99.8% R-cuad. (Ajustado) = 99.8%

Tabla 29: Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Regresión	1	88.884	88.884	3022.98	0
Error-residual	6	0.176	0.029		
Total	7	89.06			

Nota: Los resultados del análisis de varianza de la curva de calibración del día 2, demuestran que el coeficiente de concentración de la ecuación es parte del modelo lineal ($P < 0.05$).

p-Value: $0 < 0.05$

Conclusión Coeficiente Conc. Si es parte del modelo

Correlaciones: Área, Conc.

Correlación de Pearson de Área y Conc. = 0.999

Valor P = 0.000

p-Value: $0 < 0.05$

Conclusión Correlación de Pearson $\neq 0$

Correlación de Pearson

$0.9992 \geq 0.995$

Conclusión: Aceptado

Día 3:

Tabla 30: Valores promedios de los estándares

Nivel	Conc. (mg/L)	Área (pA)	Residuos estandarizados
1	0.5	6620	0.00334
2	0.7	9459	-0.28832
3	1	13279	-0.03950
4	2	26106	0.61286
5	4	53432	-0.56993
6	5	65629	0.99130
7	8	107406	-2.17921
8	10	131789	1.65532

Nota: Estos son los resultados del día 3 del estudio de linealidad, las concentraciones de las muestras son de la curvas de calibración.

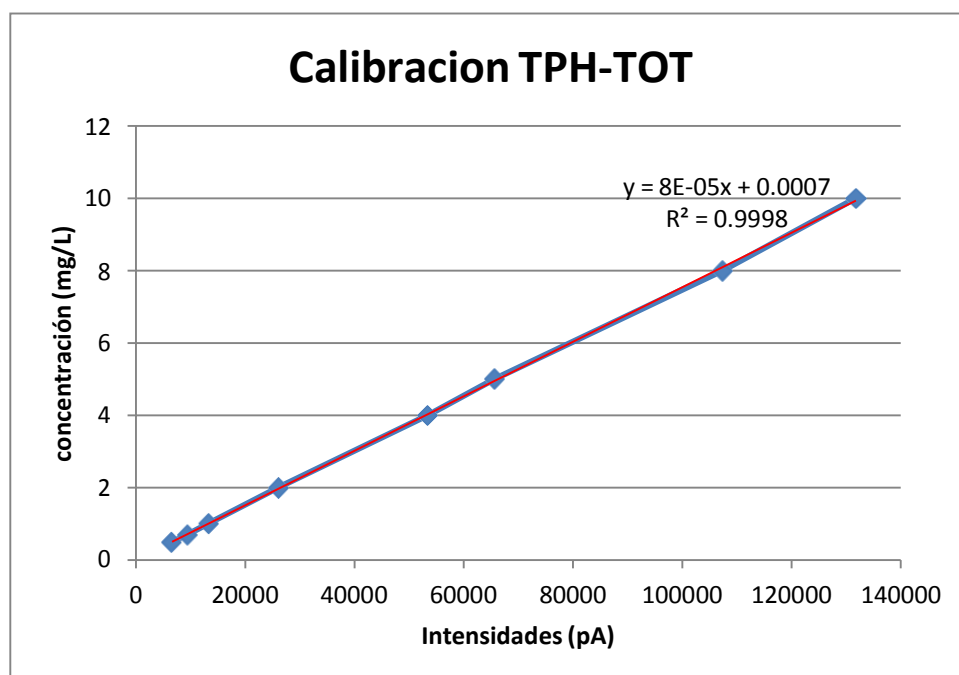


Figura 34: Curva de Calibración Día 3, FUENTE: Propia

Nota: Se observa que la curva tiene un coeficiente de correlación mayor a 0.995

Análisis de regresión: Área vs. Conc.

Ecuación 4: Ecuación de curva de calibración día 3

$$\text{Conc. (mg/L)} = 0.0007 + 0.000075 \text{ Área}$$

Nota: Esta ecuación se elaboró con los datos de la curva de calibración de la tabla 30.

Tabla 31: Estadística Área vs. Conc.

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	0.00069	0.03006	0.02	0.982
Área	0.0000754	0.00000044	170.73	0

Nota: Los resultados de esta estadística muestra que el área y la concentración de la curva de calibración del día 3 están relacionados ($P < 0.05$).

p-Value: $0 < 0.05$

Conclusión Área y Conc. Si están relacionadas.

S = 0.0552682 R-cuad. = 100.0% R-cuad. (Ajustado) = 100.0%

Tabla 32: Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Regresión	1	89.042	89.042	29150.26	0
Error residual	6	0.018	0.003		
Total	7	89.06			

Nota: Los resultados del análisis de varianza de la curva de calibración del día 3, demuestran que el coeficiente de concentración de la ecuación es parte del modelo lineal ($P < 0.05$).

p-Value: $0 < 0.05$

Conclusión Coeficiente Conc. Si es parte del modelo

Correlaciones: Área, Conc.

Correlación de Pearson de Área y Conc. = 1

Valor P = 0.000

p-Value: $0 < 0.05$

Conclusión Correlación de Pearson $\neq 0$

Correlación de Pearson

$1 \geq 0.995$

Conclusión: Aceptado

Resumen de la evaluación, en los tres días de preparación de curva de calibración:

Tabla 33: Rango de Trabajo de Curva de Calibración

Ítem	Analito	Límite. Inferior (mg/L)	Límite. Superior (mg/L)
1	TPH-TOT C10-C40	0.5	10

Nota: El rango de trabajo esta verificado entre 0.5 y 10 mg/L de acuerdo al estudio Realizado en los 3 días de análisis de la curva de calibración.

e. Rango Dinámico Lineal

El análisis de cada muestra se hizo en cada secuencia de trabajo que se programó para lectura.

Tabla 34: Rango Lineal Dinámico

Ítem	Analito	Carácter	Límite. Superior. (mg/L)
1	TPH Rango DRO	RLD-TOT	25

Nota: La concentración de la muestra para el estudio del rango lineal dinámico es de 25 mg/L, tal como se muestra en esta tabla.

Tabla 35: Resultados experimentales

Ítem	Data File	Concentración (mg/L)	% Recuperación	Conclusión
1	13E27A	26.75	107.0	Conforme
2	13E23A	25.41	101.6	Conforme
3	13E22B	27.27	109.1	Conforme
4	13E18C	27.01	108.0	Conforme
5	13E18C	26.98	107.9	Conforme
6	13E18C	26.98	107.9	Conforme
7	13E18C	27.13	108.5	Conforme
8	13E17A	26.77	107.1	Conforme
9	13E13A	25.15	100.6	Conforme
10	13E13A	25.12	100.5	Conforme

11	13E10A	24.91	99.6	Conforme
12	13E10A	26.73	106.9	Conforme
13	13E02A	26.82	107.3	Conforme
14	13D25B	26.10	104.4	Conforme
15	13D22A	25.61	102.4	Conforme
16	13D19A	26.15	104.6	Conforme
17	13D17A	25.02	100.1	Conforme
18	13D16A	25.96	103.8	Conforme
19	13D04A	24.39	97.5	Conforme
20	13D04A	25.14	100.5	Conforme
21	13C21A	24.96	99.9	Conforme

Nota: En esta tabla se muestra el resultado del análisis de 21 muestras de rango lineal dinámico, como se puede observar todas las muestras cumplen con el criterio de estar dentro de 10% de recuperación de la fortificación original.

Nominal: 25 mg/L

Promedio: 26.02 mg/L

Recuperación: 90 a 110 % Recuperación Promedio.: 104.07 %

Conclusión: El límite superior del Rango Dinámico Lineal está verificado en 25 mg/L.

ii. Precisión (Repetitividad y Reproducibilidad)

Nivel Bajo:

Tabla 36: Veracidad y Precisión - Nivel Bajo

Ítem	Analito	Parámetro	Límite Superior. (mg/L)
1	TPH Rango TOT	Veracidad y precisión	1

Nota: En esta tabla se muestra la concentración de la muestra fortificada, para el estudio de Repetitibilidad y Reproducibilidad, para concentraciones de nivel bajo.

Tabla 37: Resultados Obtenidos

Ítem	Analista	Concentración (mg/L)	T _{GRUBBS} (1%)
1	1	0.8599	0.3176
2	1	0.8677	0.4656
3	1	0.8595	0.3116
4	1	0.8379	0.0989

5	1	0.8910	0.9096
6	1	0.8716	0.5398
7	1	0.7229	2.2859
8	1	0.8987	1.0549
9	1	0.8342	0.1708
10	1	0.7882	1.0437
11	2	0.7579	0.3089
12	2	0.7779	0.0108
13	2	0.7650	0.2029
14	2	0.7392	0.5883
15	2	0.7409	0.5631
16	2	0.7082	1.0498
17	2	0.9020	1.8382
18	2	0.7762	0.0369
19	2	0.7235	0.8217
20	2	0.8957	1.7443
21	3	0.9325	1.8016
22	3	0.8537	0.6988
23	3	0.8403	0.5123
24	3	0.8022	0.0209
25	3	0.8026	0.0154
26	3	0.8054	0.0228
27	3	0.7808	0.3213
28	3	0.8014	0.0331
29	3	0.7690	0.4856
30	3	0.6494	2.1592

Nota: En esta tabla se presentan los resultados del análisis de la muestras, para el estudio de repetitibilidad y reproducibilidad, en las muestras de concentración de nivel bajo, realizado por los tres analistas.

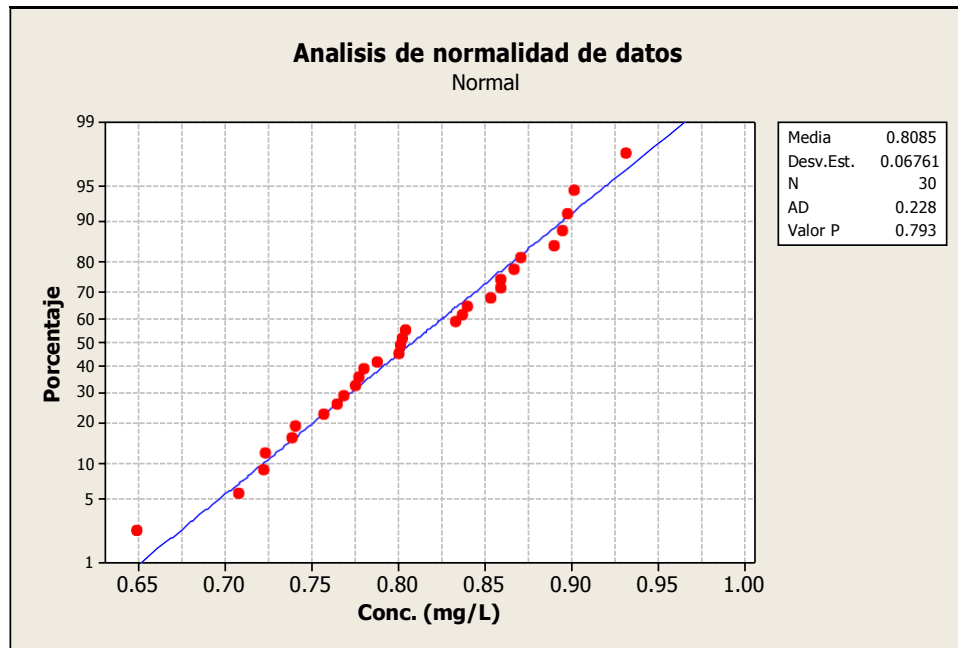


Figura 35: Normalidad de datos – Nivel Bajo, Fuente: propia
 Nota: Aquí se observa el análisis estadístico de normalidad para valores continuos, presentados en la tabla 37.

p-Value: $0.793 \geq 0.05$

Conclusión: Los resultados experimentales son Paramétricos

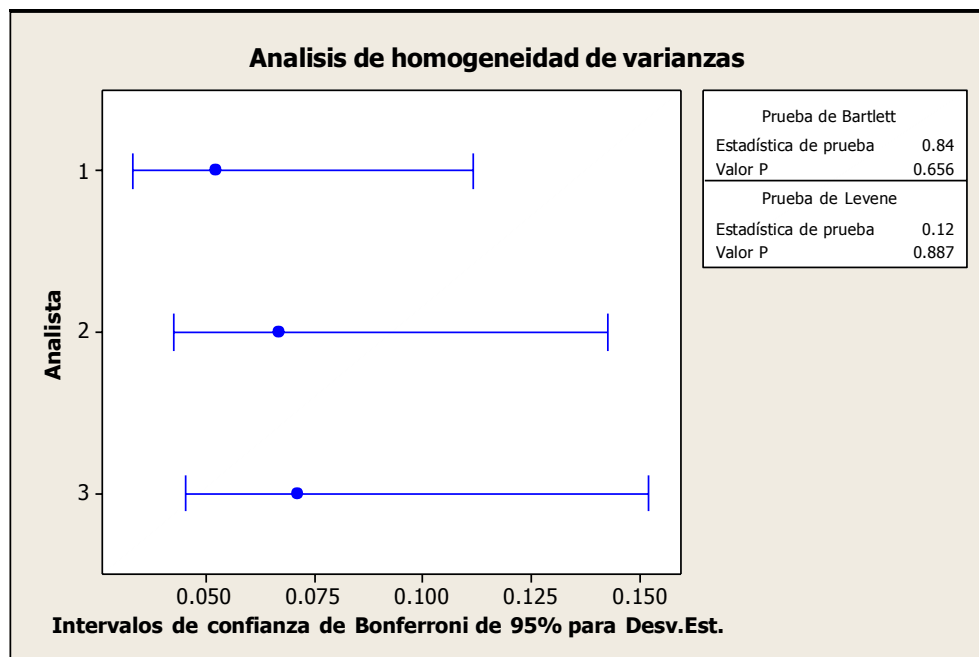


Figura 36: Homogeneidad de varianzas – Nivel Bajo, Fuente: propia

Nota: En esta figura se observa el análisis estadístico de homogeneidad de varianzas para valores continuos, presentados en la tabla 37.

p-Value: $0.656 \geq 0.05$

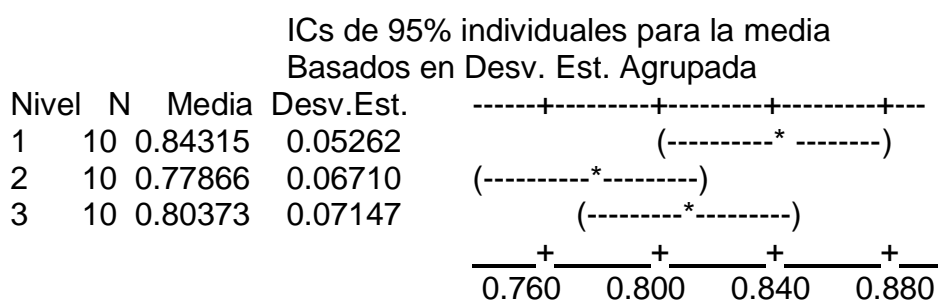
Conclusión: Al 95% de confianza los resultados presentan homogeneidad de Varianzas.

Igualdad de Media

ANOVA unidireccional: Conc. (mg/L) vs. Analista

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Analista	2	0.02114	0.01057	2.56	0.096
Error	27	0.11142	0.00413		
Total	29	0.13256			

S = 0.06424 R-cuad. = 15.95% R-cuad. (Ajustado) = 9.72%



Desv.Est. agrupada = 0.06424

p-Value: $0.096 \geq 0.05$

Conclusión: Al 95% de confianza los resultados presentan igualdad de Media

Evaluación de la Veracidad

Promedio: 0.8

Nominal: 1

% Recuperación aceptable: 70 a 130 %

% Recuperación: 80.9 %

Conclusión: La Veracidad de los resultados está verificada en el intervalo de 70 y 130 %

Evaluación de la Precisión

Tabla 38: Evaluación de la repetitividad – Nivel Bajo

Analista	Promedio	SD	RSD _r	Conclusión
1	0.843	0.053	6.241	El RSD repetitividad es menor que RSD Horwitz
2	0.779	0.067	8.618	El RSD repetitividad es menor que RSD Horwitz
3	0.804	0.071	8.892	El RSD repetitividad es menor que RSD Horwitz
RSD _H	16.0 %			

Nota: En esta tabla se puede observar que la desviación estándar relativa de reproducibilidad de la repetitibilidad en concentraciones de nivel bajo, de los 3 analistas no superan de la desviación estándar relativa de Horwitz

Tabla 39: Evaluación de la Reproducibilidad – Nivel Bajo

Analista	Promedio	SD	Varianza	n _i -1	RSD %	Conclusión
1	0.843	0.053	0.003	9.000	6.241	
2	0.779	0.067	0.005	9.000	8.618	
3	0.804	0.071	0.005	9.000	8.892	
Total	0.809	0.064	0.004		7.945	El RSD _R Reproducibilidad es menor que RSD Horwitz
RSD _H	16.0 %					

Nota: Aquí se observa que los resultados estadísticos indican que la desviación estándar relativa de la reproducibilidad (RSD_R), en la concentración baja es menor que la desviación estándar relativa de Horwitz

Conclusión: Los datos procesados demuestran precisión en la preparación de muestras.

Nivel Medio:

Tabla 40: Veracidad y Precisión - Nivel Medio

Ítem	Analito	Parámetro	Límite Superior (mg/L)
1	TPH Rango TOT	Veracidad y precisión	5

Nota: En esta tabla se muestra la concentración de la muestra fortificada, para el estudio de Repetibilidad y Reproducibilidad, para concentraciones de nivel medio.

Tabla 41: Resultados Obtenidos

Ítem	Analista	Concentración. (mg/L)	TGRUBBS (1%)
1	1	4.9123	0.7844
2	1	5.1127	1.4951
3	1	4.2923	1.4135
4	1	4.6101	0.2867
5	1	4.5901	0.3578
6	1	4.4203	0.9598
7	1	5.0886	1.4094
8	1	4.5505	0.4981
9	1	4.8417	0.5342
10	1	4.4915	0.7072
11	2	4.1396	0.9392
12	2	4.0513	1.1508
13	2	5.2888	1.8144
14	2	4.1473	0.9207
15	2	4.4043	0.3050
16	2	4.8506	0.7645
17	2	4.2451	0.6863
18	2	4.9897	1.0977
19	2	4.7462	0.5143
20	2	4.4527	0.1890
21	3	4.8825	1.1615
22	3	4.6227	0.2383
23	3	4.4460	0.3896
24	3	4.2980	0.9156
25	3	4.1781	1.3416
26	3	4.4761	0.2828
27	3	4.5746	0.0673
28	3	4.3683	0.6656
29	3	5.1373	2.0671
30	3	4.5728	0.0609

Nota: En esta tabla se presentan los resultados del análisis de la muestras, para el estudio de repetitibilidad y reproducibilidad, en las muestras de concentración de nivel medio, realizado por los tres analistas.

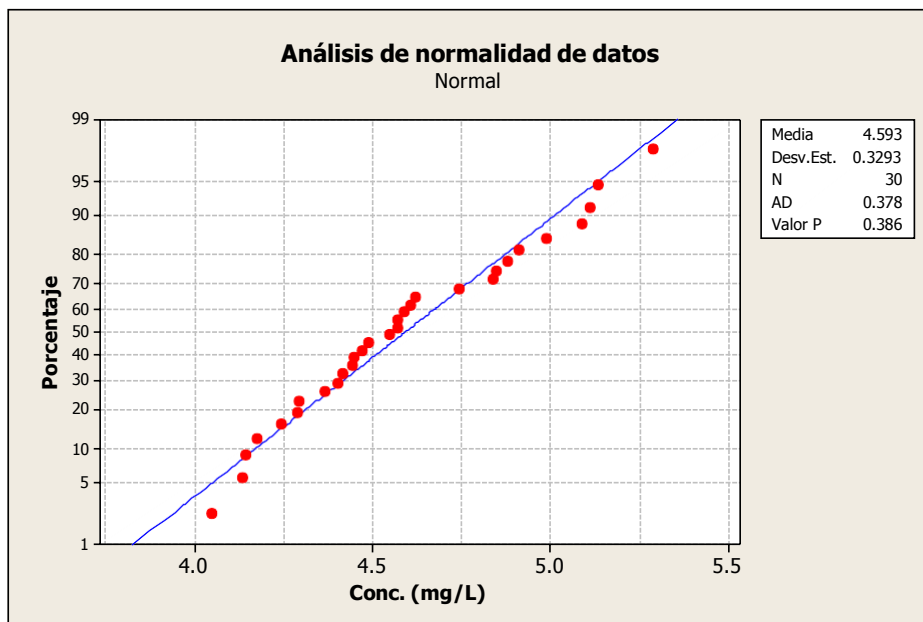


Figura 37: Normalidad de datos - Nivel Medio, Fuente propia.
Nota: Aquí se observa el análisis estadístico de normalidad para valores continuos, presentados en la tabla 41.

p-Value: $0.386 \geq 0.05$

Conclusión: Los resultados experimentales son Paramétricos

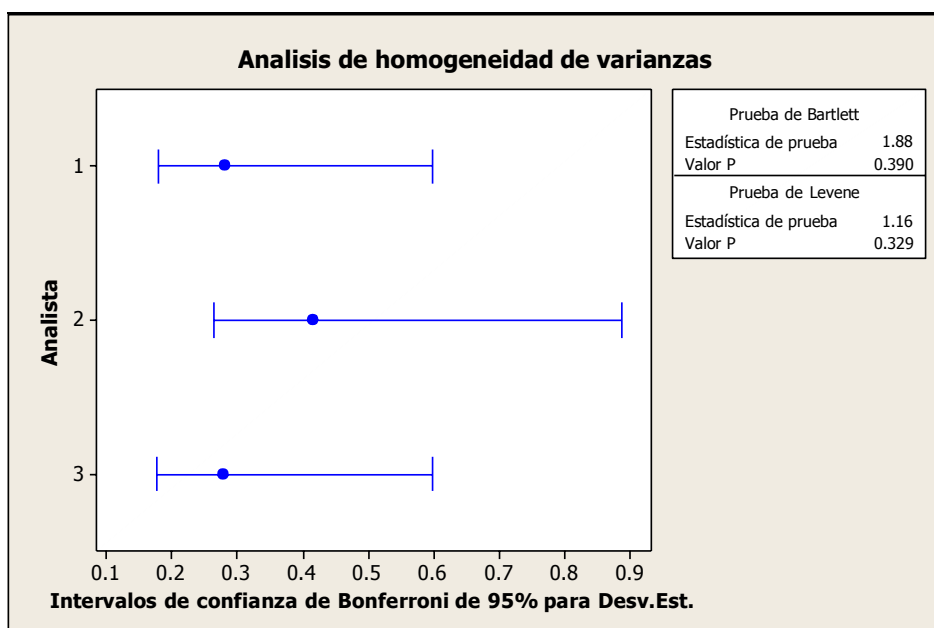


Figura 38: Homogeneidad de varianzas - Nivel Medio, Fuente: propia.

Nota: En esta figura se observa el análisis estadístico de homogeneidad de varianzas para valores continuos, presentados en la tabla 41.

p-Value: $0.390 \geq 0.05$

Conclusión: Al 95% de confianza los resultados presentan homogeneidad de Varianzas.

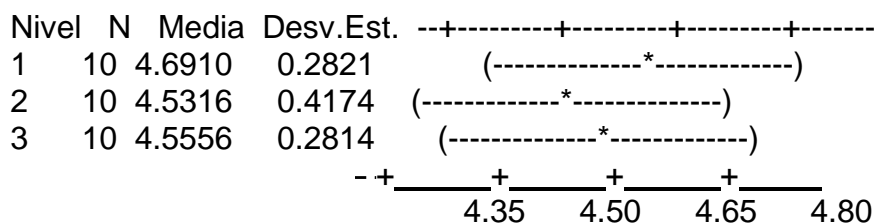
Igualdad de Media

ANOVA unidireccional: Conc. (mg/L) vs. Analista

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Analista	2	0.148	0.074	0.67	0.522
Error	27	2.997	0.111		
Total	29	3.144			

S = 0.3331 R-cuad. = 4.70% R-cuad.(ajustado) = 0.00%

ICs de 95% individuales para la media
Basados en Desv.Est. Agrupada



Desv.Est. agrupada = 0.3331

p-Value: $0.522 \geq 0.05$

Conclusión: Al 95% de confianza los resultados presentan igualdad de Media

Evaluación de la Veracidad

Promedio:	4.6
Nominal:	5
% Recuperación aceptable:	70 a 130 %
% Recuperación:	91.9 %

Conclusión: La Veracidad de los resultados está verificada en el intervalo de 70 y 130 %

Evaluación de la Precisión

Tabla 42: Evaluación de la Repetitividad - Nivel Medio

Analista	Promedio	SD	RSD _r	Conclusión
1	4.691	0.282	6.013	El RSD repetibilidad es menor que RSD Horwitz
2	4.532	0.417	9.210	El RSD repetibilidad es menor que RSD Horwitz
3	4.556	0.281	6.177	El RSD repetibilidad es menor que RSD Horwitz
RSD _H	12.6%			

Nota: En esta tabla se puede observar que la desviación estándar relativa de reproducibilidad de la repetitividad en concentraciones de nivel medio, de los 3 analistas no superan de la desviación estándar relativa de Horwitz

Tabla 43: Evaluación de la Reproducibilidad - Nivel Medio

Analista	Promedio	SD	Varianza	n _i -1	RSD %	Conclusión
1	4.691	0.282	0.080	9.0	6.013	
2	4.532	0.417	0.174	9.0	9.210	
3	4.556	0.281	0.079	9.0	6.177	
Total	4.593	0.333	0.111		7.254	El RSD _R Reproducibilidad es menor que RSD Horwitz
RSD _H	12.6%					

Nota: Aquí se observa que los resultados estadísticas indican que la desviación estándar relativa de la reproducibilidad (RSD_R), en la concentración media es menor que la desviación estándar relativa de Horwitz

Conclusión: Los datos procesados demuestran precisión en la preparación de muestras.

Nivel Alto:

Tabla 44: Veracidad y Precisión - Nivel Alto

Item	Analito	Parámetro	Límite Superior. (mg/L)
1	TPH Rango TOT	Veracidad y precisión	10

Nota: Esta tabla muestra la concentración de la muestra fortificada, para el estudio de Repetibilidad y Reproducibilidad, para concentraciones de nivel alto.

Tabla 45: Resultados Obtenidos - Nivel Alto

Item	Analista	Conc. (mg/L)	T _{GRUBBS} (1%)
1	1	10.0190	1.8965
2	1	10.6888	0.4226
3	1	10.8004	0.1770
4	1	11.5657	1.5072
5	1	11.2145	0.7342
6	1	10.6676	0.4692
7	1	11.0250	0.3172
8	1	11.4320	1.2130
9	1	10.8631	0.0390
10	1	10.5321	0.7674
11	2	10.4632	0.5524
12	2	9.9051	1.1723
13	2	10.3401	0.6892
14	2	10.1039	0.9515
15	2	12.5629	1.7796
16	2	10.6684	0.3246
17	2	10.9177	0.0477
18	2	10.7188	0.2686
19	2	11.7474	0.8738
20	2	12.1787	1.3528
21	3	11.0653	0.0654
22	3	11.7117	0.7039
23	3	9.2964	1.6816
24	3	9.1494	1.8269
25	3	11.8459	0.8364
26	3	11.5379	0.5322
27	3	11.2440	0.2420
28	3	11.9895	0.9783
29	3	10.6669	0.3281
30	3	11.4833	0.4783

Nota: En esta tabla se presentan los resultados del análisis de las muestras, para el estudio de repetibilidad y reproducibilidad, en

las muestras de concentración de nivel alto, realizado por los tres analistas.

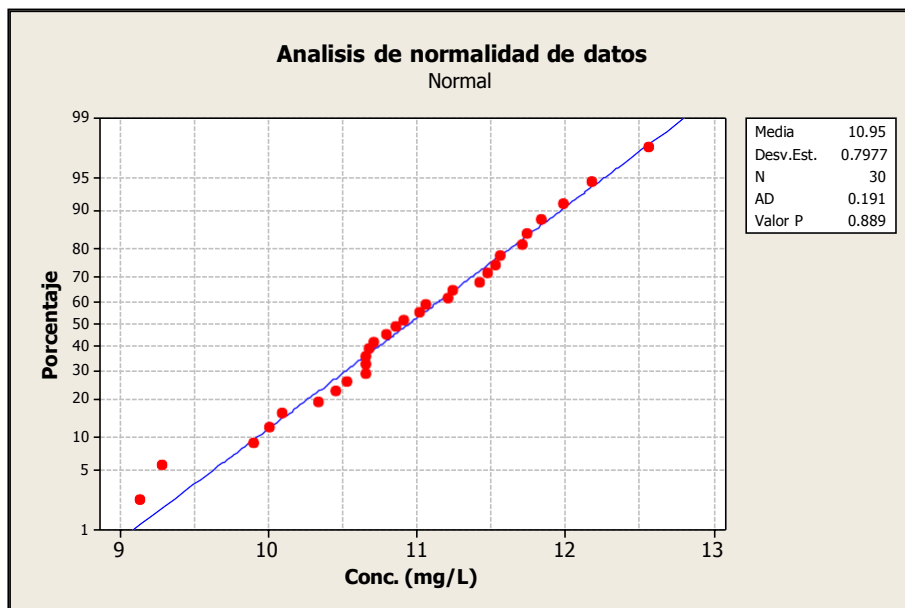


Figura 39: Normalidad de datos - Nivel Alto, Fuente: propia
Nota: Aquí se observa el análisis estadístico de normalidad para valores continuos, presentados en la tabla 45.

p-Value: $0.889 \geq 0.05$

Conclusión: Los resultados experimentales son Paramétricos

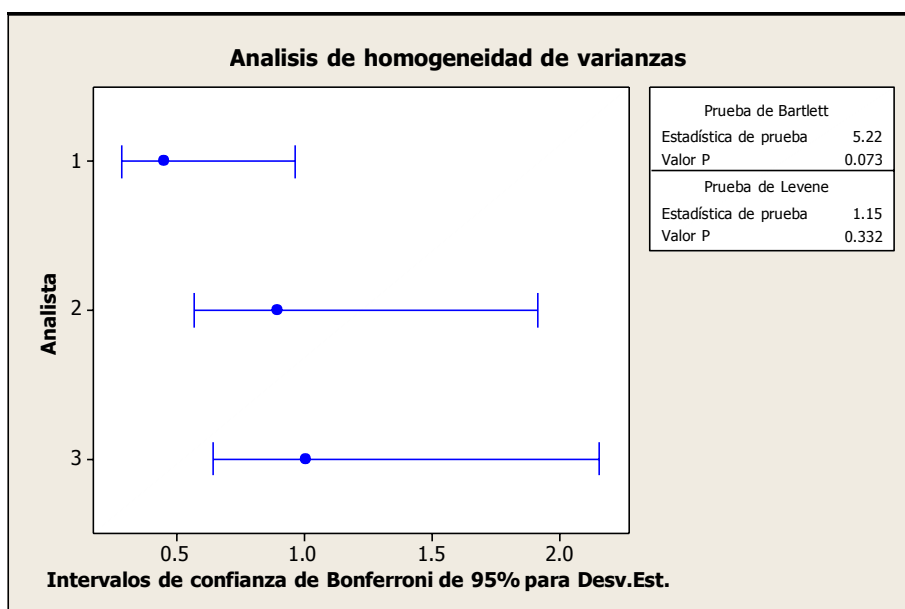


Figura 40: Homogeneidad de varianzas - Nivel Alto, Fuente propia.
Nota: En esta figura se observa el análisis estadístico de homogeneidad de varianzas para valores continuos, presentados en la tabla 45.

p-Value: $0.073 \geq 0.05$

Conclusión: Al 95% de confianza los resultados presentan homogeneidad de Varianzas.

Igualdad de Media

ANOVA unidireccional: Conc. (mg/L) vs. Analista

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Analista	2	0.073	0.036	0.05	0.948
Error	27	18.380	0.681		
Total	29	18.453			

S = 0.8251 R-cuad. = 0.39% R-cuad.(ajustado) = 0.00%

ICs de 95% individuales para la media
Basados en Desv.Est. Agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.	-----+-----+-----+-----+-----
1	10	10.881	0.454	(-----*-----)
2	10	10.961	0.900	(-----*-----)
3	10	10.999	1.012	(-----*-----)

+-----+-----+-----+-----+-----
10.50 10.80 11.10 11.40

Desv.Est. agrupada = 0.825

p-Value: $0.948 \geq 0.05$

Conclusión: Al 95% de confianza los resultados presentan igualdad de Media

Evaluación de la Veracidad

Promedio:	10.9
Nominal:	10
% Recuperación aceptable:	70 a 130 %
% Recuperación:	109.5 %

Conclusión: La Veracidad de los resultados está verificada en el intervalo de 70 y 130 %

Evaluación de la Precisión

Tabla 46: Evaluación de la Repetitividad - Nivel Alto

Analista	Promedio	SD	RSD _r	Conclusión
1	10.881	0.454	4.176	El RSD repetibilidad es menor que RSD Horwitz
2	10.961	0.900	8.215	El RSD repetibilidad es menor que RSD Horwitz
3	10.999	1.012	9.205	El RSD repetibilidad es menor que RSD Horwitz
RSD_H		11.30 %		

Nota: En esta tabla se puede observar que la desviación estándar relativa de reproducibilidad de la repetitividad en concentraciones de nivel alto, de los 3 analistas no superan de la desviación estándar relativa de Horwitz

Tabla 47: Evaluación de la Reproducibilidad

Analista	Promedio	SD	Varianza	n _i -1	RSD %	Conclusión
1	10.881	0.454	0.206	9.0	4.176	
2	10.961	0.900	0.811	9.0	8.215	
3	10.999	1.012	1.025	9.0	9.205	
Total	10.947	0.825	0.681		7.537	El RSD Reproducibilidad es menor que RSD Horwitz
RSD_H		11.30 %				

Nota: Aquí se observa que los resultados estadísticos indican que la desviación estándar relativa de la reproducibilidad (RSD_R), en la concentración alta es menor que la desviación estándar relativa de Horwitz

Conclusión: Los datos procesados demuestran precisión en la preparación de muestras.

Resumen de la Evaluación:

Tabla 48: Veracidad

Ítem	Nivel	Media (mg/L)	Nominal (mg/L)	% Recuperación
1	1	0.81	1	80.85
2	2	4.59	5	91.85
3	3	10.90	10	109.50

Nota: En la tabla se resume los promedios encontrados, en los análisis realizados por los 3 analistas, para cada uno de los niveles. En ellos se puede observar que los promedios de recuperación se encuentran dentro del margen de 25%.

Tabla 49: Precisión

Ítem	Nivel	Nominal (mg/L)	RSD _R	RSD _H
1	1	1	7.95	16.0
2	2	5	7.25	12.6
3	3	10	7.54	11.3

Nota: En esta tabla se observa la evaluación de la precisión, comparando la desviación estándar relativa de reproducibilidad con la desviación estándar relativa de Horwitz, en los distintos niveles es menor,

iii. Límite de Cuantificación y Detección

Tabla 50: Valor Nominal de la muestra patrón de Límite de Cuantificación y Detección

Ítem	Analito	Parámetro	Límite Inferior (mg/L)
1	TPH Rango TOT	Límites de Detección y cuantificación	0.5

Nota: La concentración de la fortificación, para la determinación del límite de cuantificación y detección se presenta en esta tabla.

Día 1:

Tabla 51: Resultados - día 1

Ítem	Nominal (mg/L)	Resultado (mg/L)	Recuperación (%)	T _{GRUBBS} (%)
1	0.5	0.3625	72.5	0.00
2	0.5	0.3532	70.6	0.93
3	0.5	0.3674	73.5	0.49
4	0.5	0.3765	75.3	1.37
5	0.5	0.3493	69.9	1.28
6	0.5	0.3723	74.5	0.98
7	0.5	0.3560	71.2	0.64

Nota: En esta tabla se presenta los resultados del primer día de análisis de las muestras fortificadas para el estudio de límites de cuantificación y detección.

Promedio: 0.3625 (72.50% de recuperación promedio)

Desv. Estd.: 0.0102

LD (mg/L): 0.0320

LC (mg/L): 0.1017

Día 2:

Tabla 52: Resultados - día 2

Ítem	Nominal (mg/L)	Resultado (mg/L)	Recuperación (%)	T _{GRUBBS} (1%)
1	0.5	0.3993	79.9	1.76
2	0.5	0.3810	76.2	0.43
3	0.5	0.3806	76.1	0.39
4	0.5	0.3664	73.3	0.62
5	0.5	0.3659	73.2	0.65
6	0.5	0.3754	75.1	0.03
7	0.5	0.3566	71.3	1.33

Nota: En esta tabla se presenta los resultados del segundo día de análisis de las muestras fortificadas para el estudio de límites de cuantificación y detección.

Promedio: 0.3750 (75.01% de recuperación promedio)

Desv. Estd.: 0.0138

LD (mg/L): 0.0435

LC (mg/L): 0.1385

Día 3:

Tabla 53: Resultados - día 3

Ítem	Nominal (mg/L)	Resultado (mg/L)	Recuperación (%)	T _{GRUBBS} (1%)
1	0.5	0.3788	75.8	0.08
2	0.5	0.3558	71.2	1.45
3	0.5	0.3598	72	1.19
4	0.5	0.3781	75.6	0.01
5	0.5	0.3891	77.8	0.74
6	0.5	0.3971	79.4	1.27
7	0.5	0.3862	77.2	0.54

Nota: En esta tabla se presenta los resultados del tercer día de análisis de las muestras fortificadas para el estudio de límites de cuantificación y detección.

Promedio: 0.3778 (75.57% de recuperación promedio)

Desv. Estd.: 0.0152

LD (mg/L): 0.0477

LC (mg/L): 0.1519

Resumen:

De la data obtenida se puede resumir lo siguiente:

LDM (mg/L): 0.0477

LCM (mg/L): 0.1519

iv. Estudio del Efecto de la Matriz:

El estudio de matriz se realizó sobre tres tipos de matrices:

Tabla 54: Concentración Nominal de Fortificación en Matrices

Ítem	Analito	Parámetro	Matriz	Limite. Inferior (mg/L)
1	TPH Rango TOT	Efectos de Matriz	Agua Potable	5
1	TPH Rango TOT	Efectos de Matriz	Agua Superficial	5
1	TPH Rango TOT	Efectos de Matriz	Agua de Mar	5

Nota: En esta tabla se muestra la concentración para la fortificación de matrices, esta se realizó en la concentración del punto medio de curva.

Se realizó las pruebas de precisión y veracidad sobre los datos obtenidos en estas pruebas:

Matriz 1: Agua Potable

Tabla 55: Resultados en Efecto Matriz de Agua de Consumo Humano

Ítem	Analista	Concentración (mg/L)	T _{GRUBBS} (1%)
1	1	4.4113	0.7870
2	1	4.8149	0.4243
3	1	4.7225	0.1469
4	1	4.9165	0.7292
5	1	4.7661	0.2778
6	1	4.3431	0.9915
7	1	4.0527	1.8632
8	1	5.1485	1.4253
9	1	5.0009	0.9826
10	1	4.5588	0.3444
11	2	4.5095	0.7859
12	2	5.7184	2.1518
13	2	4.3941	1.0664
14	2	4.9977	0.4006
15	2	4.8331	0.0007

16	2	4.9673	0.3266
17	2	4.7313	0.2469
18	2	4.2564	1.4008
19	2	5.0663	0.5673
20	2	4.8547	0.0530
21	3	4.4949	1.2453
22	3	4.9333	0.3293
23	3	5.1744	1.1951
24	3	4.3314	1.8322
25	3	4.9673	0.4513
26	3	4.5813	0.9348
27	3	4.9599	0.4247
28	3	5.0070	0.5940
29	3	5.1120	0.9709
30	3	4.8547	0.0470

Nota: En esta tabla se muestran los resultados del análisis de muestras fortificadas en las matrices de agua potable, realizado por los 3 analistas.

Veracidad:

Nominal: 5 mg/L
Promedio: 4.78 mg/L
Rango de Recuperación (%): 70 a 130
Porcentaje de Recuperación: 95.65 %

Conclusión: La Veracidad de los resultados está verificada en el intervalo de 70 y 130 %

Precisión en condiciones de reproducibilidad:

Nominal: 5 mg/L
RSD_{HORWITZ}: 12.6 %

Tabla 56: Evaluación de Reproducibilidad en Agua de Consumo Humano

Analista	Varianza	Grados de libertad
1	0.1110	9
2	0.1693	9
3	0.0775	9

Nota: En esta tabla se muestra la varianza encontrada al analizar los resultados de análisis de la tabla 55, para cada uno de los analistas.

Promedio: 4.78 mg/L
Varianza de Grupo: 0.1193 mg/L
Desviación estándar de grupo: 0.3454 mg/L
RSD_R: 7.2 %
Evaluación: 7.2 < 12.6

Conclusión: El RSD Reproducibilidad (7.2 %) es menor que el RSD Horwitz (12.6%)

Matriz 2: Agua Superficial

Tabla 57: Resultados en Efecto Matriz de Agua superficial (Rio Rímac)

Ítem	Analista	Concentración (mg/L)	T _{GRUBBS} (1%)
1	1	4.1392	0.8245
2	1	4.1949	0.5700
3	1	4.0927	1.0371
4	1	4.1651	0.7059
5	1	4.2970	0.1037
6	1	4.8145	2.2608
7	1	4.2536	0.3015
8	1	4.5566	1.0827
9	1	4.3216	0.0089
10	1	4.3613	0.1903
11	2	4.2547	0.0680
12	2	4.1408	0.7672
13	2	4.3098	0.4725
14	2	4.2679	0.1652
15	2	4.1985	0.3444
16	2	4.0680	1.3014
17	2	4.5284	2.0754
18	2	4.3258	0.5897
19	2	4.0732	1.2632
20	2	4.2870	0.3052
21	3	4.4789	0.8178
22	3	4.1797	0.8346
23	3	4.4556	0.6891
24	3	3.9983	1.8362
25	3	4.3429	0.0665
26	3	4.6386	1.6997
27	3	4.4342	0.5710
28	3	4.2112	0.6607
29	3	4.2816	0.2719
30	3	4.2872	0.2408

Nota: En esta tabla se muestran los resultados del análisis de muestras fortificadas en las matrices de agua superficial, realizado por los 3 analistas.

Veracidad:

Nominal: 5 mg/L
 Promedio: 4.30 mg/L
 Rango de Recuperación (%): 70 a 130
 Porcentaje de Recuperación 85.97 %

Conclusión: La Veracidad de los resultados está verificada en el intervalo de 70 y 130 %

Precisión en condiciones de reproducibilidad:

Nominal: 5 mg/L
 RSD_{HORWITZ}: 12.6 %

Tabla 58: Evaluación de Reproducibilidad en Agua Superficial

Analista	Varianza	Grados de libertad
1	0.0479	9
2	0.0186	9
3	0.0328	9

Nota: En esta tabla se muestra la varianza encontrada al analizar los resultados de análisis de la tabla 57, para cada uno de los analistas.

Promedio: 4.30 mg/L
 Varianza de Grupo: 0.0331 mg/L
 Desviación estándar de grupo: 0.1819 mg/L
 RSD_R: 4.2 %
 Evaluación: 4.2 < 12.6

Conclusión: El RSD Reproducibilidad (4.2 %) es menor que el RSD_{Horwitz} (12.6%)

Matriz 3: Agua de mar

Tabla 59: Resultados en Efecto Matriz de Agua de Mar (Playa la Punta)

Ítem	Analista	Concentración (mg/L)	T _{GRUBBS} (1%)
1	1	4.2878	1.1878
2	1	4.3662	0.9758
3	1	5.0288	0.8151
4	1	4.4782	0.6731
5	1	4.4936	0.6317
6	1	4.6648	0.1688
7	1	5.1661	1.1860
8	1	5.0773	0.9460
9	1	4.4370	0.7846
10	1	5.2729	1.4747
11	2	4.6843	0.4174
12	2	4.6499	0.5316
13	2	4.5794	0.7662
14	2	5.3084	1.6578
15	2	4.7670	0.1424
16	2	5.2729	1.5397
17	2	4.9399	0.4325
18	2	4.6275	0.6062
19	2	4.9019	0.3063
20	2	4.3669	1.4726
21	3	5.3084	1.6674
22	3	4.5856	0.6489
23	3	5.2595	1.5107
24	3	4.8026	0.0467
25	3	4.8418	0.1721
26	3	4.4128	1.2027
27	3	4.5477	0.7704
28	3	4.6049	0.5870
29	3	4.9883	0.6417
30	3	4.5292	0.8297

Nota: En esta tabla se muestran los resultados del análisis de muestras fortificadas en las matrices de agua de mar, realizado por los 3 analistas.

Veracidad:

Nominal: 5 mg/L
Promedio: 4.78 mg/L
Rango de Recuperación (%): 70 a 130
Porcentaje de Recuperación: 95.50 %

Conclusión: La Veracidad de los resultados está verificada en el intervalo de 70 y 130 %.

Precisión en condiciones de reproducibilidad:

Nominal: 5 mg/L

RSD_{HORWITZ}: 12.6 %

Tabla 60: Evaluación de Reproducibilidad en Agua de Mar

Analista	Varianza	Grados de libertad
1	0.1369	9
2	0.0905	9
3	0.0974	9

Nota: En esta tabla se muestra la varianza encontrada al analizar los resultados de análisis de la tabla 59, para cada uno de los analistas.

Promedio: 4.78 mg/L

Varianza de Grupo: 0.1082 mg/L

Desviación estándar de grupo: 0.3290 mg/L

RSD_R: 6.9 %

Evaluación: $i6.9 < 12.6$

Conclusión: El RSD Reproducibilidad (6.9 %) es menor que el RSD_{Horwitz} (12.6%)

Resumen:

Tabla 61: Resumen de Veracidad

Ítem	Matriz	Nominal (mg/L)	Promedio (mg/L)	Recuperación (%)
1	Agua Potable	5	4.7827	95.7
2	Agua Superficial	5	4.2986	86.0
3	Agua de Mar	5	4.7750	95.5

Nota: En esta tabla se muestra los resultados de la recuperación de los análisis de matrices.

Tabla 62: Resumen de Precisión

Ítem	Matriz	Nominal (mg/L)	RSD _R (%)	RSD _H (%)
1	Agua Potable	5	7.2220	12.6
2	Agua Superficial	5	4.2323	12.6
3	Agua de Mar	5	6.8898	12.6

Nota: En esta tabla se muestra la evaluación de la recuperación de las muestras matrices.

v. Incertidumbre De Trabajo:

Definición del Mesurando:

Concentración de TPH en mg/L:

Ecuación 5: Cálculo de la Concentración de TPH

$$Conc. TPH \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{Lectura TPH * Vol. Extracto}{Vol. muestra} * f_d$$

Nota: esta ecuación determina la concentración de hidrocarburos de petróleo en las muestras de las tres matrices de agua en estudio, agua de consumo humano, agua natural o agua de mar.

Identificación de las fuentes de incertidumbre:

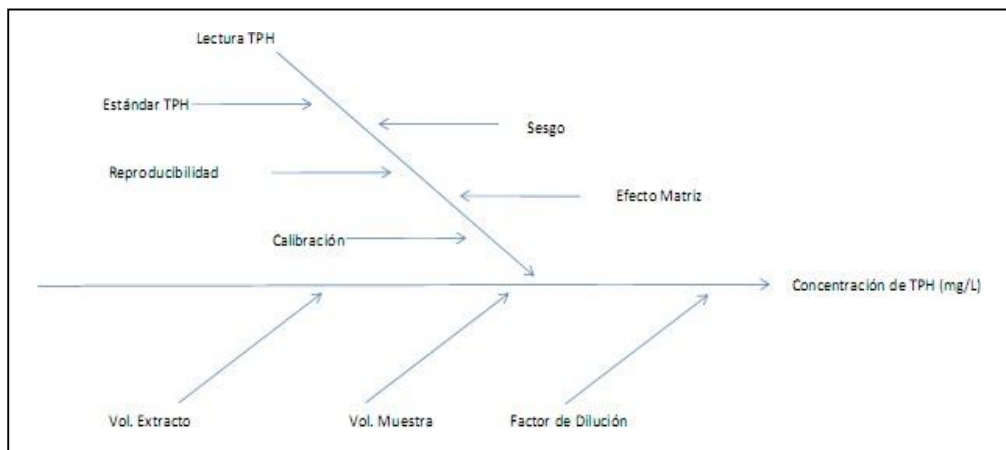


Figura 41: Evaluación Causa - Efecto en el ensayo de TPH. Fuente: propia.

Nota: En esta figura podemos observar el análisis de causa – efecto de las fuentes que originan la incertidumbre en la determinación de TPH.

Estándar TPH

Se considera la preparación del Estándar de Calibración de menor concentración que contiene la mayor dilución.

Ecuación 6: Cálculo de Volumen de Alícuota de TPH

$$Estandar\ TPH = \frac{W_{DIESEL}}{Enrase_{DIESEL}} * \frac{Alicuota_{Intermedio}}{Enrase_{Intermedio}} * \frac{Alicuota_{Estandar}}{Enrase_{Estandar}}$$

Nota: Con esta ecuación se determina el volumen de alícuota para la preparación del estándar de TPH.

Estándar TPH: 5 mg/L

Tabla 63: Presupuesto de incertidumbre de Preparación de Patrón de TPH

Ítem	Descripción	Carácter	Valor	Unidad	Fuente de u	Información	u carácter	u
1	Pureza de Diésel	Diésel	100	%	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica
2	Peso de Diésel	W _{DIESEL}	5	g	Cert. Balanza	U _R	uW _{DIESEL}	0.001g
3	Volumen de Enr.	Enrase DIESEL	50	mL	Catalogo ISO	± 0.06 mL	uEnrase DIESEL	0.02mL
4	Alícuota de Interm.	Alícuota INTERM.	1	mL	Cert. Agilent	± 1 mL	uAlícuota INTERM.	0.004mL
5	Enrase de Interm.	Enrase INTERM.	50	mL	Catalogo ISO	± 0.06 mL	uEnrase INTERM.	0.025mL
6	Alícuota Estándar	Alícuota ESTAND.	125	mL	Cert. Agilent	± 1 mL	uAlícuota ESTD.	0.005mL
7	Enrase Estándar	Enrase ESTAND.	5	mL	Catalogo ISO	± 0.025 mL	uEnrase ESTD.	0.01mL

Nota: En esta tabla se observa las distintas fuentes, que aportan a la incertidumbre, al momento de preparar un estándar de TPH de 5 mg/L

Ecuación 7: Cálculo de la incertidumbre de Balanza

$$U_R = 2 * \sqrt{5.2 * 10^{-7} + 8.4 * 10^{-10} * R^2}$$

Nota: esta ecuación es usada para determinar la incertidumbre al usar la balanza al pesar la alícuota del estándar de TPH.

Por lo tanto:

Ecuación 8: Cálculo de Incertidumbre de Preparación de Patrón Estándar

$$\left[\frac{uEstandar_{TPH}}{Estandar_{TPH}} \right]^2 = \left[\frac{uW_{DIESEL}}{W_{DIESEL}} \right]^2 + \left[\frac{uEnrase_{DIESEL}}{Enrase_{DIESEL}} \right]^2 + \left[\frac{uAlicuota_{INTERM}}{Alicuota_{INTERM}} \right]^2 + \left[\frac{uEnrase_{INTERM}}{Enrase_{INTERM}} \right]^2 + \left[\frac{uAlicuota_{STD}}{Alicuota_{STD}} \right]^2 + \left[\frac{uEnrase_{STD}}{Enrase_{STD}} \right]^2$$

Nota: esta ecuación es usada para determinar la incertidumbre en la preparación del patrón estándar

u Estándar TPH: 0.003 mg/L

Sesgo:

Sesgo = |Valor Observado – Valor de Referencia|
Sesgo nivel: 1
Valor de Referencia: 1 mg/L

Tabla 64: Evaluación de Incertidumbre de Sesgo en muestras de Nivel Bajo

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Analista 1 (mg/L)	Analista 2 (mg/L)	Analista 3 (mg/L)
1	1	0.8599	0.7579	0.9325
2	1	0.8677	0.7779	0.8537
3	1	0.8595	0.7650	0.8403
4	1	0.8379	0.7392	0.8022
5	1	0.8910	0.7409	0.8026
6	1	0.8716	0.7082	0.8054
7	1	0.7229	0.9020	0.7808
8	1	0.8987	0.7762	0.8014
9	1	0.8342	0.7235	0.7690
10	1	0.7882	0.8957	0.6494

Nota: esta tabla muestra los resultados del análisis de las muestras de 1 mg/L de TPH preparadas por 3 analistas, con el fin de determinar la incertidumbre del sesgo, entre analistas.

Promedio. Individual. : 0.8431 0.7787 0.8037
Promedio. Total. : 0.8085
Sesgo: 0.1915

Sesgo nivel: 2
 Valor de Referencia: 5 mg/L

Tabla 65: Evaluación de Incertidumbre de Sesgo en muestras de Nivel Medio

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Analista 1 (mg/L)	Analista 2 (mg/L)	Analista 3 (mg/L)
1	5	4.9123	4.1396	4.8825
2	5	5.1127	4.0513	4.6227
3	5	4.2923	5.2888	4.4460
4	5	4.6101	4.1473	4.2980
5	5	4.5901	4.4043	4.1781
6	5	4.4203	4.8506	4.4761
7	5	5.0886	4.2451	4.5746
8	5	4.5505	4.9897	4.3683
9	5	4.8417	4.7462	5.1373
10	5	4.4915	4.4527	4.5728

Nota: esta tabla muestra los resultados del análisis de las muestras de 5 mg/L de TPH preparadas por 3 analistas, con el fin de determinar la incertidumbre del sesgo, entre analistas.

Promedio. Individual. : 4.6910 4.5316 4.5556
 Promedio. Total. : 4.5927
 Sesgo : 0.4073

Sesgo nivel: 3
 Valor de Referencia: 10 mg/L

Tabla 66: Evaluación de Incertidumbre de Sesgo en muestras de Nivel Alto

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Analista 1 (mg/L)	Analista 2 (mg/L)	Analista 3 (mg/L)
1	10	10.0190	10.4632	11.0653
2	10	10.4525	9.9051	11.7117
3	10	9.0195	10.3401	9.2964
4	10	8.4628	10.1039	9.1494
5	10	8.6365	12.5629	11.8459
6	10	10.5321	10.6684	11.5379
7	10	10.6676	10.9177	11.2440
8	10	10.0760	10.7188	11.9895
9	10	10.4801	11.7474	10.6669
10	10	10.2668	12.1787	11.4833

Nota: esta tabla muestra los resultados del análisis de las muestras de 10 mg/L de TPH preparadas por 3 analistas, con el fin de determinar la incertidumbre del sesgo, entre analistas.

Promedio. Individual. : 9.8613 10.9606 10.9990
 Promedio. Total. : 10.6070
 Sesgo : 0.6070

Reproducibilidad

ANOVA Nivel: 1
Valor de Referencia: 1 mg/L

Tabla 67: Evaluación de Incertidumbre de Reproducibilidad en muestras de Nivel Bajo

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Analista 1 (mg/L)	Analista 2 (mg/L)	Analista 3 (mg/L)
1	1	0.8599	0.7579	0.9325
2	1	0.8677	0.7779	0.8537
3	1	0.8595	0.7650	0.8403
4	1	0.8379	0.7392	0.8022
5	1	0.8910	0.7409	0.8026
6	1	0.8716	0.7082	0.8054
7	1	0.7229	0.9020	0.7808
8	1	0.8987	0.7762	0.8014
9	1	0.8342	0.7235	0.7690
10	1	0.7882	0.8957	0.6494
Varianza 1:	0.00277	n ₁ -1:	9	
Varianza 2:	0.00450	n ₂ -1:	9	
Varianza 3:	0.00511	n ₃ -1:	9	
Promedio:	0.8085			
Varianza Grupo:	0.0041			
SD Grupo:	0.0642			

Nota: esta tabla muestra los resultados del análisis de las muestras de 1 mg/L de TPH preparadas por 3 analistas, con el fin de determinar la incertidumbre de reproducibilidad, entre analistas.

u Reproducibilidad: 0.0642 mg/L

ANOVA Nivel: 2
 Valor de Referencia: 5 mg/L

Tabla 68: Evaluación de Incertidumbre de Reproducibilidad en muestras de Nivel Medio

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Analista 1 (mg/L)	Analista 2 (mg/L)	Analista 3 (mg/L)
1	5	4.9123	4.1396	4.8825
2	5	5.1127	4.0513	4.6227
3	5	4.2923	5.2888	4.4460
4	5	4.6101	4.1473	4.2980
5	5	4.5901	4.4043	4.1781
6	5	4.4203	4.8506	4.4761
7	5	5.0886	4.2451	4.5746
8	5	4.5505	4.9897	4.3683
9	5	4.8417	4.7462	5.1373
10	5	4.4915	4.4527	4.5728
Varianza 1:	0.07956	n ₁ -1:	9	
Varianza 2:	0.17420	n ₂ -1:	9	
Varianza 3:	0.07919	n ₃ -1:	9	
Promedio:	4.5927			
Varianza Grupo:	0.1110			
SD Grupo:	0.3331			

Nota: esta tabla muestra los resultados del análisis de las muestras de 5 mg/L de TPH preparadas por 3 analistas, con el fin de determinar la incertidumbre de reproducibilidad, entre analistas.

u Reproducibilidad: 0.3331 mg/L

ANOVA Nivel: 3
 Valor de Referencia: 10 mg/L

Tabla 69: Evaluación de Incertidumbre de Reproducibilidad en muestras de Nivel Alto

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Analista 1 (mg/L)	Analista 2 (mg/L)	Analista 3 (mg/L)
1	10	10.0190	10.4632	11.0653
2	10	10.4525	9.9051	11.7117
3	10	9.0195	10.3401	9.2964
4	10	8.4628	10.1039	9.1494
5	10	8.6365	12.5629	11.8459
6	10	10.5321	10.6684	11.5379
7	10	10.6676	10.9177	11.2440
8	10	10.0760	10.7188	11.9895
9	10	10.4801	11.7474	10.6669
10	10	10.2668	12.1787	11.4833
Varianza 1:	0.69249	n ₁ -1:	9	
Varianza 2:	0.81070	n ₂ -1:	9	
Varianza 3:	1.02508	n ₃ -1:	9	
Promedio:	10.6070			
Varianza Grupo:	0.8428			
SD Grupo:	0.9180			

Nota: esta tabla muestra los resultados del análisis de las muestras de 10 mg/L de TPH preparadas por 3 analistas, con el fin de determinar la incertidumbre de reproducibilidad, entre analistas.

u Reproducibilidad: 0.9180 mg/L

Efecto Matriz:

ANOVA Matriz: Agua Potable
Valor de Referencia: 5 mg/L

Tabla 70: Evaluación de Incertidumbre de por Efecto Matriz en muestras de Agua Potable

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Analista 1 (mg/L)	Analista 2 (mg/L)	Analista 3 (mg/L)
1	1	0.8599	0.7579	0.9325
2	1	0.8677	0.7779	0.8537
3	1	0.8595	0.7650	0.8403
4	1	0.8379	0.7392	0.8022
5	1	0.8910	0.7409	0.8026
6	1	0.8716	0.7082	0.8054
7	1	0.7229	0.9020	0.7808
8	1	0.8987	0.7762	0.8014
9	1	0.8342	0.7235	0.7690
10	1	0.7882	0.8957	0.6494
Varianza 1:	0.00277	n ₁ -1:	9	
Varianza 2:	0.00450	n ₂ -1:	9	
Varianza 3:	0.00511	n ₃ -1:	9	
Promedio:	0.8085			
Varianza Grupo:	0.0041			
SD Grupo:	0.0642			

Nota: esta tabla muestra los resultados del análisis de las muestras de agua potable fortificadas a 5 mg/L de TPH preparadas por 3 analistas, con el fin de determinar la incertidumbre por el efecto de la matriz.

u Matriz 1: 0.0642 mg/L

ANOVA Matriz:
Valor de Referencia:

Agua Superficial
5 mg/L

Tabla 71: Evaluación de Incertidumbre por Efecto Matriz en
muestras de Agua Superficial

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Analista 1 (mg/L)	Analista 2 (mg/L)	Analista 3 (mg/L)
1	5	4.9123	4.1396	4.8825
2	5	5.1127	4.0513	4.6227
3	5	4.2923	5.2888	4.4460
4	5	4.6101	4.1473	4.2980
5	5	4.5901	4.4043	4.1781
6	5	4.4203	4.8506	4.4761
7	5	5.0886	4.2451	4.5746
8	5	4.5505	4.9897	4.3683
9	5	4.8417	4.7462	5.1373
10	5	4.4915	4.4527	4.5728
Varianza 1:	0.07956	n ₁ -1:	9	
Varianza 2:	0.17420	n ₂ -1:	9	
Varianza 3:	0.07919	n ₃ -1:	9	
Promedio:	4.5927			
Varianza Grupo:	0.1110			
SD Grupo:	0.3331			

Nota: esta tabla muestra los resultados del análisis de las muestras de agua Superficial fortificadas a 5 mg/L de TPH preparadas por 3 analistas, con el fin de determinar la incertidumbre por el efecto de la matriz.

u Matriz 2: 0.3331 mg/L

ANOVA Matriz:
Valor de Referencia:

Agua de Mar
5 mg/L

Tabla 72: Evaluación de Incertidumbre por Efecto Matriz en muestras de Agua de Mar

Muestra	Concentración del estándar (mg/L)	Analista 1 (mg/L)	Analista 2 (mg/L)	Analista 3 (mg/L)
1	10	10.0190	10.4632	11.0653
2	10	10.4525	9.9051	11.7117
3	10	9.0195	10.3401	9.2964
4	10	8.4628	10.1039	9.1494
5	10	8.6365	12.5629	11.8459
6	10	10.5321	10.6684	11.5379
7	10	10.6676	10.9177	11.2440
8	10	10.0760	10.7188	11.9895
9	10	10.4801	11.7474	10.6669
10	10	10.2668	12.1787	11.4833
Varianza 1:	0.69249	n ₁ -1:	9	
Varianza 2:	0.81070	n ₂ -1:	9	
Varianza 3:	1.02508	n ₃ -1:	9	
Promedio:	10.6070			
Varianza Grupo:	0.8428			
SD Grupo:	0.9180			

Nota: esta tabla muestra los resultados del análisis de las muestras de agua de mar fortificadas a 5 mg/L de TPH preparadas por 3 analistas, con el fin de determinar la incertidumbre por el efecto de la matriz.

u Matriz 3: 0.9180 mg/L

Calibración

La Curva de calibración relaciona los valores de Concentración con el Área.

Tabla 73: Evaluación de Incertidumbre de Curva de Calibración

Nivel	Concentración. (mg/L)	Área (pA)	Residuos estandarizados
1	0.5	6167	-0.03924
2	0.7	9076	-0.56170
3	1	12823	-0.89587
4	2	21904	0.33423
5	4	41640	1.63534
6	5	55826	-0.57710
7	8	85744	1.32267
8	10	110994	-1.64882

Nota: en esta tabla se muestra la respuesta del análisis de la curva de calibración de TPH, estos valores son usados para la determinación de la incertidumbre que genera la curva de calibración.

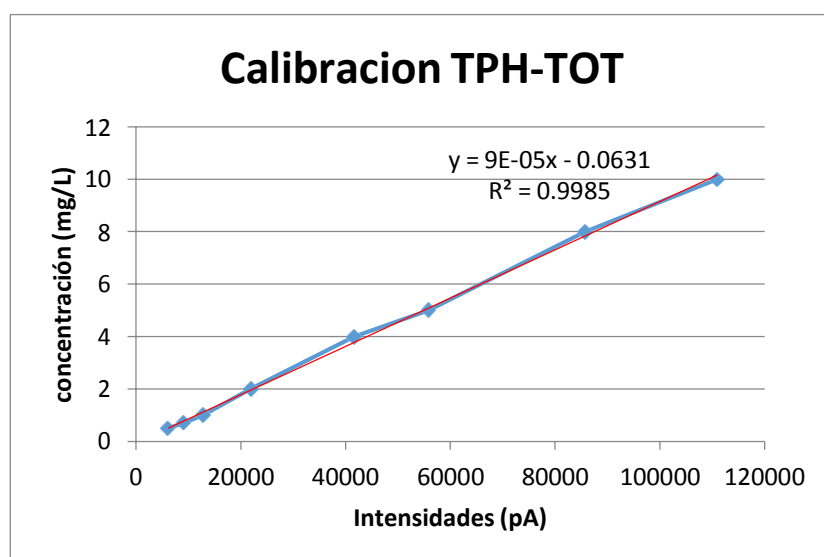


Figura 42: Curva de Calibración TPH-TOT, Fuente: propia.

Nota: en esta figura se muestra que la línea de tendencia sigue un patrón que tiene índice de correlación aceptable

La ecuación para la curva de calibración está definida por:

$$Y = mX + b$$

Aplicando la Estimación Lineal

Tabla 74: Estadística de Evaluación de incertidumbre en cálculo de Curva

m	b	10839.5384	747.440227
Error Std m	Error Std b	170.794392	876.601282
r ²	Error Std Y	0.99851259	1611.81411
Estadístico F	Grados de Libertad	4027.85996	6
SS _{reg}	SS _{resid}	1.0464E+10	15587668.3

Nota: en esta tabla observamos los resultados del análisis estadístico para la determinación de la incertidumbre que genera el uso del modelo de la curva de calibración, los datos usados son los que se encuentran en la tabla 73.

$$u_{\text{Calibración}} = \frac{\text{Error típico Resid}}{m}$$

Ecuación 9: Evaluación de incertidumbre en cálculo de curva

$$u_{\text{Calibración}} = \frac{\sqrt{\text{SS}_{\text{resid}} / \text{Grados de libertad}}}{m}$$

Nota: esta ecuación sirve para determinar la incertidumbre de la curva de calibración, SS_{resid} es la desviación estándar de los residuales y m es la pendiente de la curva de calibración.

$$u_{\text{Calibración}} = \frac{\sqrt{15587668.3 / 6}}{10839.5384}$$

u Calibración= 0.14869767 mg/L

Volumen de Extracto

Se considera la mínima lectura de la escala del tubo concentrador:

Volumen de Extracto: 1 mL

División escala mínima: 0.05 mL

Para una distribución triangular se tiene:

u Vol Extracto = División escala mínima / $\sqrt{6}$

u Vol Extracto: 0.020 mL

Volumen de Muestra

Se considera la exactitud declarada en la probeta graduada:

$$1000 \pm 5 \text{ mL}$$

En una distribución triangular se tiene:

$$u \text{ Volumen Muestra} = |\pm \text{Tolerancia}| / \sqrt{6}$$

$$u \text{ Volumen Muestra: } 2.04 \text{ mL}$$

Factor de Dilución

Se tiene:

Ecuación 10: Evaluación de Incertidumbre por dilución.

$$F_d = \frac{V_a}{V_E}$$

Nota: Esta ecuación es usada para calcular el volumen de la muestra.

Dónde: V_a es el volumen de alícuota

V_E es el volumen de enrase

Entonces:

Ecuación 11: Cálculo de incertidumbre de medición de volumen.

$$\left[\frac{u(Fd)}{Fd} \right]^2 = \left[\frac{u(v_a)}{v_a} \right]^2 + \left[\frac{u(v_E)}{v_E} \right]^2$$

Nota: esta ecuación sirve para determinar la incertidumbre del factor de medición de volumen

Tabla 75: Presupuesto de Incertidumbre de Medición de Volumen

Ítem	Descripción	Carácter	Valor	Unidad	Fuente u	Información	u carácter	u
1	Alícuota	Alícuota	1	mL	Certificado. Agilent	± 1%	u Alícuota	0.004mL
2	Enrase	Enrase 1	5	mL	Catálogo ISOLAB	± 0.025mL	uEnrase ₁	0.01mL
3	Enrase	Enrase 2	10	mL	Catálogo ISOLAB	± 0.025mL	uEnrase ₂	0.01mL
4	Enrase	Enrase 3	50	mL	Catálogo ISOLAB	± 0.06mL	uEnrase ₃	0.02mL

Nota: en esta tabla se muestra las fuentes para el cálculo de la incertidumbre en la medición del volumen

Tabla 76: Cálculo de Incertidumbre de Medición de Volumen

Ítem	Factor de Dilución	Alícuota	u Alícuota	Enrase	u Enrase	u Fd
1	x5	1mL	0.004mL	5mL	0.01mL	± 0.0228mL
2	x10	1mL	0.004mL	10mL	0.01mL	± 0.0421mL
3	x50	1mL	0.004mL	50mL	0.02mL	± 0.2056mL

Nota: en esta tabla se muestra los diferentes resultados de incertidumbres para distintos factores de dilución

F_d MAX: x50
 u F_d MAX: 0.205588586

Estimación de la Incertidumbre Combinada

Ecuación 12: Cálculo de Incertidumbre Combinada

$$\left[\frac{uConc.TPH}{Conc.TPH}\right]^2 = \left[\frac{uLect.TPH}{Lect.TPH}\right]^2 + \left[\frac{uVolExtr.}{VolExtr.}\right]^2 + \left[\frac{uVolMuestra}{VolMuestra}\right]^2 + \left[\frac{uF_d}{F_d}\right]^2$$

Nota: esta es la ecuación con la cual se muestra la relación entre los factores que intervienen en la ecuación de cálculo del TPH, y sus respectivas incertidumbres.

Donde:

Ecuación 13: Estimación de la Incertidumbre Combinada

$$uLecturaTPH = \sqrt{u^2Estándar + Sesgo^2 + u^2 Re\ producibilidad + u^2EfectoMatriz + u^2Calibración}$$

Nota: En esta ecuación se determina la incertidumbre combinada de la lectura de muestras para la determinación de TPH.

Nivel: 1

Valor de Referencia: 1 mg/L
Concentración: 0.81 mg/L
u Lectura TPH: 0.510722544mg/L
u Concentración TPH: 0.511002608mg/L

El presupuesto de contribución es el siguiente:

Tabla 77: Presupuesto de Incertidumbre nivel Bajo

Descripción	Factores	u_{xi}	u^2x_i	% Participación
u Estándar TPH	u_{STDTPH}	0.003	9.5004E-06	0.00364
Sesgo	u_{Sesgo}	0.19148537	0.03666665	14.03372
u Reproducibilidad	u_{Reprod}	0.06423948	0.00412671	1.57945
u Matriz	u_{Matriz}	0.44488612	0.19792366	75.75293
u Calibración	u_{Calib}	0.14869767	0.022111	8.46272
u Vol Extracto/Vol Extracto	$u_{Vol_{EXTRA}CTO}$	0.02041241	0.00041667	0.15947
u Vol Muestra/Vol Muestra	$u_{Vol_{MUEST}RA}$	0.00204124	4.1667E-06	0.00159
u F_d (max)/ F_d (max)	u_{Fd}	0.00411177	1.6907E-05	0.00647

Nota: en esta tabla se presenta los valores que intervienen para la valoración de la incertidumbre de análisis en las muestras cuyas concentraciones se acercan a 1 mg/L

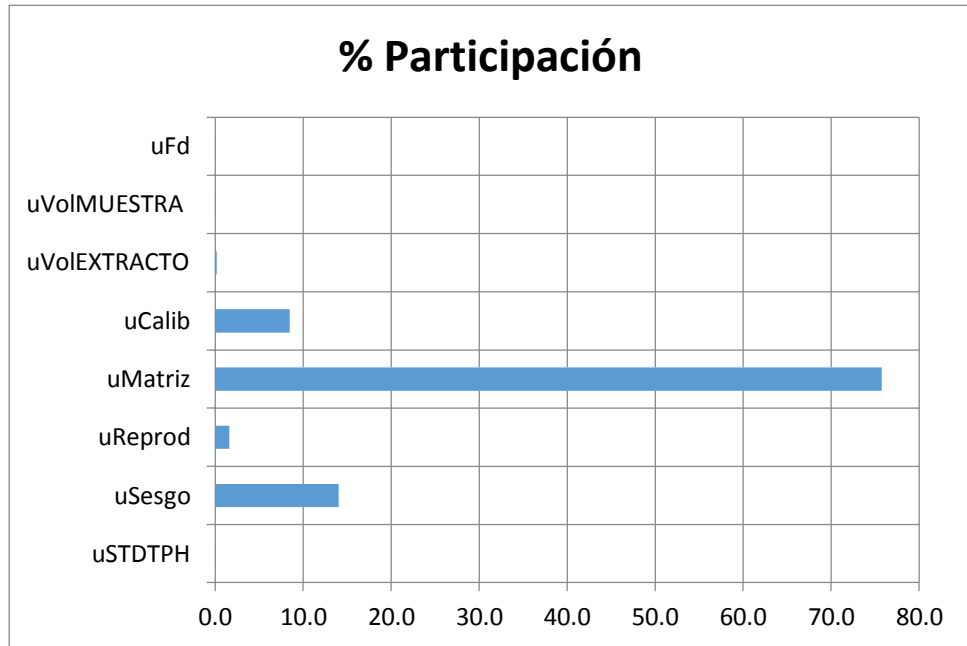


Figura 43: Porcentaje de Participación de presupuestos de Incertidumbre, Fuente: propia.

Nota: esta tabla muestra la proporción de impacto con la que los factores intervienen sobre la incertidumbre de 1 mg/L,

Estimación de la Incertidumbre Expandida

Ecuación 14: Estimación de la Incertidumbre Expandida

$$U = K * u$$

Nota: esta ecuación muestra cómo se calcula incertidumbre expandida de 1 mg/L.

Dónde: K: Factor de cobertura para el 95% de confianza

u: Incertidumbre combinada

U: Incertidumbre Expandida

K = 2

u = 0.5110

U = 1.0220

Resultado Nivel 1: 0.81 ± 1.02 mg/L

La incertidumbre reportada corresponde a la incertidumbre expandida obtenida para un nivel de confianza del 95% (K=2)

Nivel: 2

Valor de Referencia: 5 mg/L
 Concentración: 4.59 mg/L
 u Lectura TPH: 0.644594333mg/L
 u Conc. TPH: 0.651717141mg/L

El presupuesto de contribución es el siguiente:

Tabla 78 Presupuesto de Incertidumbre nivel Medio

Descripción	Factores	u_{xi}	u^2_{xi}	% Participación
u Estándar TPH	uSTDTPH	0.003	9.5004E-06	0.00436
Sesgo	uSesgo	0.40725657	0.16585791	76.07605
u Reproducibilidad	uReprod	0.17204588	0.02959978	13.57689
u Matriz	uMatriz	0	0	0.00000
u Calibración	uCalib	0.14869767	0.022111	10.14192
u Vol Extracto/Vol Extracto	uVol _{EXTRACTO}	0.02041241	0.00041667	0.19112
u Vol Muestra/Vol Muestra	uVol _{MUESTRA}	0.00204124	4.1667E-06	0.00191
u Fd (max)/Fd (max)	uFd	0.00411177	1.6907E-05	0.00775

Nota: en esta tabla se presenta los valores que intervienen para la valoración de la incertidumbre de análisis en las muestras cuyas concentraciones se acercan a 5 mg/L

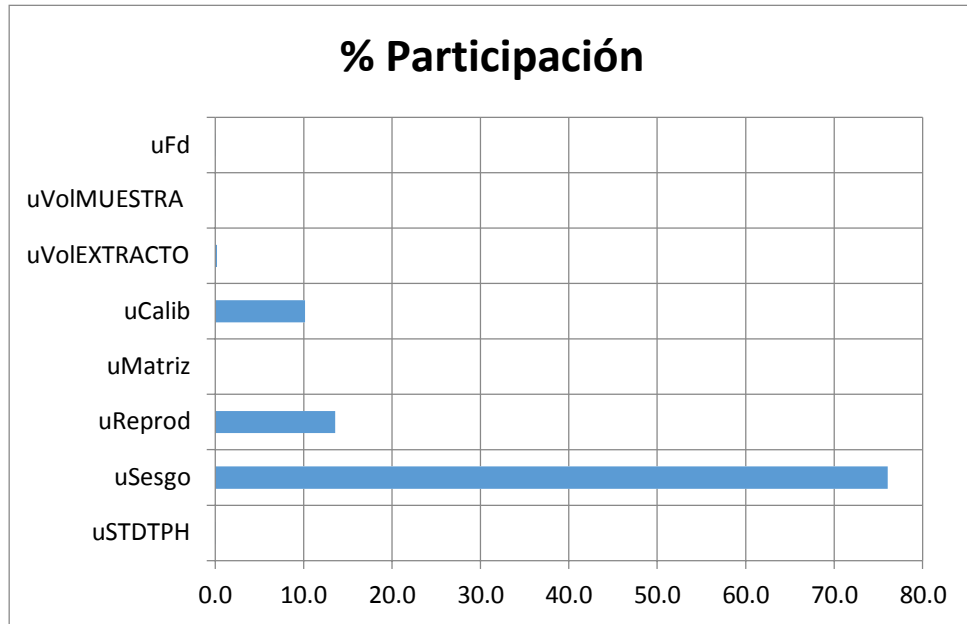


Figura 44: Porcentaje de Participación de presupuestos de Incertidumbre, Fuente: propia.

Nota: esta tabla muestra la proporción de impacto con la que los factores intervienen sobre la incertidumbre de 5 mg/L,

Ecuación 15: Estimación de la Incertidumbre Expandida

$$U = K * u$$

Nota: esta ecuación muestra cómo se calcula incertidumbre expandida de 5 mg/L.

Dónde: K: Factor de cobertura para el 95% de confianza u:
Incertidumbre combinada

U: Incertidumbre Expandida

K = 2

u = 0.6517

U = 1.3034

Resultado Nivel 2: 4.59 ± 1.30 mg/L

La incertidumbre reportada corresponde a la incertidumbre expandida obtenida para un nivel de confianza del 95% (K=2)

Nivel: 3

Valor de Referencia: 10 mg/L
 Concentración: 10.95 mg/L
 u Lectura TPH: 1.34062453 mg/L
 u Conc. TPH: 1.360047714mg/L

El presupuesto de contribución es el siguiente:

Tabla 79: Presupuesto de Incertidumbre nivel Alto

Descripción	Factores	u_{x_i}	$u^2_{x_i}$	% Participación
u Estándar TPH	uSTDTPH	0.003	9.5004E-06	0.00059
Sesgo	uSesgo	0.94682123	0.89647044	56.03682
u Reproducibilidad	uReprod	0.82508153	0.68075953	42.55310
u Matriz	uMatriz	0	0	0.00000
u Calibración	uCalib	0.14869767	0.022111	1.38212
u Vol Extracto/Vol Extracto	uVolEXTRACTO	0.02041241	0.00041667	0.02605
u Vol Muestra/Vol Muestra	uVolMUESTRA	0.00204124	4.1667E-06	0.00026
u Fd (max)/Fd (max)	uFd	0.00411177	1.6907E-05	0.00106

Nota: en esta tabla se presenta los valores que intervienen para la valoración de la incertidumbre de análisis en las muestras cuyas concentraciones se acercan a 10 mg/L

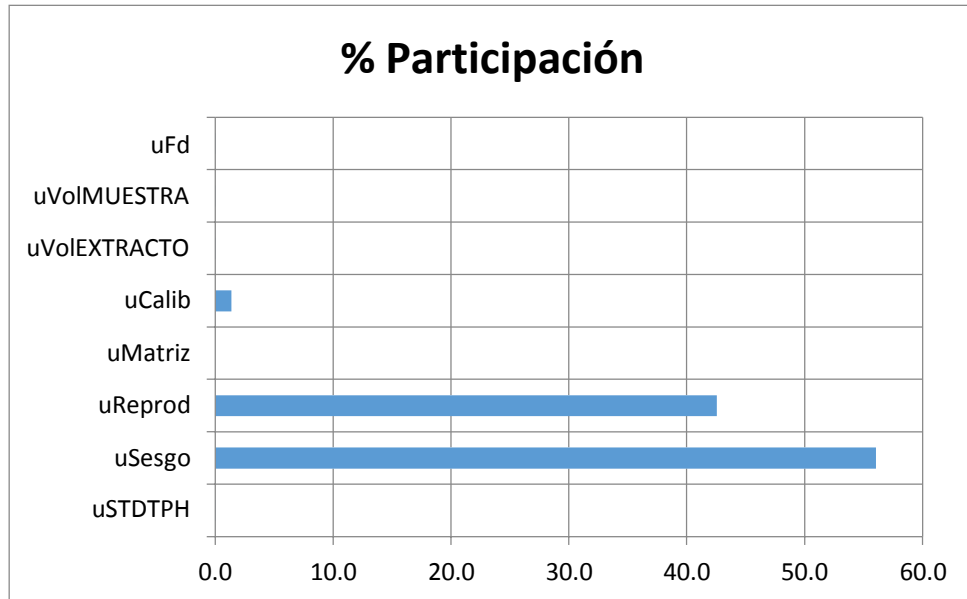


Figura 45: Porcentaje de Participación de presupuestos de Incertidumbre, Fuente: propia.

Nota: esta tabla muestra la proporción de impacto con la que los factores intervienen sobre la incertidumbre de 10 mg/L,

Ecuación 16: Estimación de la Incertidumbre Expandida

$$U = K * u$$

Nota: esta ecuación muestra cómo se calcula incertidumbre expandida de 10 mg/L.

Dónde: K: Factor de cobertura para el 95% de confianza

u: Incertidumbre combinada

U: Incertidumbre Expandida

K = 2

u = 1.3600

U = 2.7201

Resultado Nivel 1: 10.95 ± 2.72 mg/L

La incertidumbre reportada corresponde a la incertidumbre expandida obtenida para un nivel de confianza del 95% (K=2)

ESTUDIO DE INCERTIDUMBRE

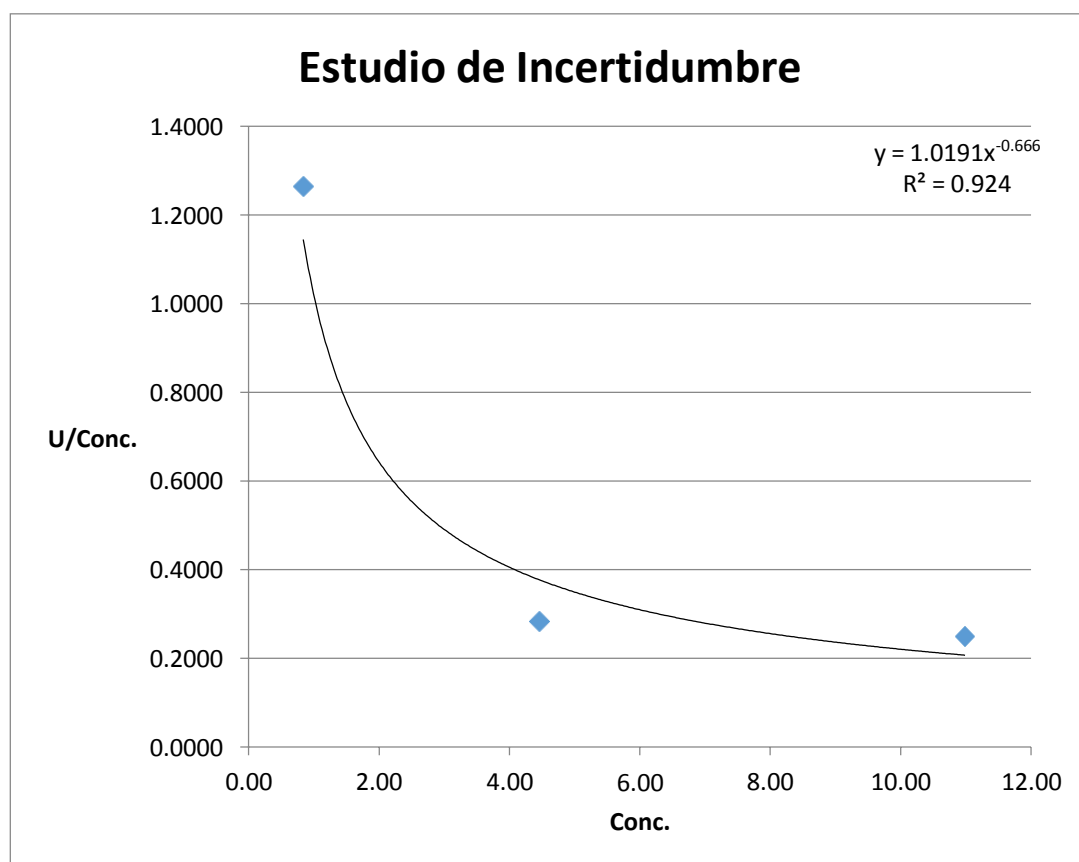


Figura 46: Gráfica de Incertidumbre/ concentración vs Concentración, Fuente: propia.

Nota: en esta figura se observa la línea de tendencia usada para determinar la incertidumbre, entre las concentraciones de 1 mg/L y 10 mg/L.

Tabla 80: Incertidumbre de análisis de Ensayo de TPH

Ítem	Concentración. (mg/L)	U (mg/L)	U/Concentración
1	0.84	0.47	1.2641
2	4.46	1.34	0.2838
3	10.99	2.63	0.2485

Nota: esta tabla muestra la incertidumbre que se encuentra en el promedio de concentración de muestras halladas por los tres analistas

Ecuación 17: incertidumbre expandida vs concentración

$$U = (1.0191 * \text{Concentración.}^{-0.666}) * \text{Concentración.}$$

Nota: esta ecuación muestra la incertidumbre de los resultados que se encuentra como resultado de evaluar los datos obtenidos por los analistas en las condiciones de laboratorio en el que se implementaron.

III. APORTES REALIZADOS

Los aportes realizados a CERTIMIN SA, apuntan a apoyar la implementación del Laboratorio de Cromatografía:

- Realizando las corridas analíticas necesarias para demostrar que el laboratorio puede realizar ensayos en conformidad con los parámetros de la calidad.
- Generando la información documentada requeridos para el sistema de Gestión del Laboratorio, en específico para el proceso de análisis de Hidrocarburos Totales de Petróleo.
- Generando las competencias técnicas necesarias para demostrar que los analistas tienen la formación necesaria, para poder realizar análisis de Hidrocarburos Totales de Petróleo por cromatografía de gases con detector FID,

Estos aportes son detallados a continuación:

3.1. EVALUACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos en la implementación del análisis de Hidrocarburos Totales de Petróleo en muestras acuosas, son resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 81: Parámetros de Calidad de Ensayo

Ítem	Parámetro	Carácter	Operador	Valor Actual	Criterio
1	Linealidad	t-student Regresión	Probabilidad (p-Value < 0.05)	p-Value= 0	Aceptado
1	Linealidad	ANOVA Regresión	$F > F_c$ (p-Value < 0.05)	p-Value= 0	Aceptado
1	Linealidad	Coefficiente de Correlación	$r \geq 0.995$	0.999	Aceptado
2	Rango Dinámico Lineal	% Recuperación RDL (25mg/L)	90 - 110%	99.8	Aceptado
3	Límite de Detección	LD (mg/L)	t-Student * SD	0.08	No Aplica
4	Límite de Cuantificación	LC (mg/L)	10 * SD	0.26	No Aplica
5	Veracidad	% Recuperación Nivel 1	75 - 125%	83.73	Aceptado
5	Veracidad	% Recuperación Nivel 2	75 - 125%	89.27	Aceptado
5	Veracidad	% Recuperación Nivel 3	75 - 125%	109.9	Aceptado
6	Precisión	RSD _R Nivel 1	RSD _R < RSD _H (16%)	9.85	Aceptado
6	Precisión	RSD _R Nivel 2	RSD _R < RSD _H (12.6%)	8.08	Aceptado
6	Precisión	RSD _R Nivel 3	RSD _R < RSD _H (11.3%)	7.46	Aceptado
7	Rango de Trabajo	Rango	Desde LD a Rango	De 0.08 a 25mg/L	No Aplica
8	Estudio de Matriz	Agua Potable % Recuperación	75 - 125%	88.51	Aceptado
8	Estudio de Matriz	Agua Potable RSD _R	RSD _R < RSD _H (12.6%)	9.39	Aceptado
8	Estudio de Matriz	Agua Superficial % Recuperación	75 - 125%	84.25	Aceptado
8	Estudio de Matriz	Agua Superficial RSD _R	RSD _R < RSD _H (12.6%)	3.66	Aceptado
8	Estudio de Matriz	Agua de Mar % Recuperación	75 - 125%	91.01	Aceptado
8	Estudio de Matriz	Agua de Mar RSD _R	RSD _R < RSD _H (12.6%)	5.13	Aceptado
9	Incertidumbre	U Medición 1	U Expandida(*)	0.84 ± 0.47mg/L	No Aplica
9	Incertidumbre	U Medición 2	U Expandida(*)	4.46 ± 1.34mg/L	No Aplica
9	Incertidumbre	U Medición 3	U Expandida(*)	10.99 ± 2.63mg/L	No Aplica

(*) La incertidumbre reportada corresponde a la incertidumbre expandida obtenida para un nivel de confianza del 95% (K=2)

Fuente propia

Nota: esta tabla presenta los parámetros de calidad de ensayo, que se determinaron para la implementación del análisis de TPH en muestras acuosas.

3.2. Check list de requerimientos documentarios

Entre las necesidades de la implementación de la metodología del presente informe, está el establecer la evidencia que sustente la adecuada gestión de la información documentada que sustente los requerimientos del Sistema de Gestión ISO 17025:2005, Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración, la numeración a la que hace referencia los encabezados es a los puntos de la norma a los que el laboratorio se ajusta para poder cumplir con el Sistema de Gestión Integrado de CERTIMIN S.A.

Tabla 82: Documentación mínima necesaria para el Sistema de Gestión

Procedimiento General de Cromatografía	INFORMACIÓN DOCUMENTADA
04.13_Control de Registros de Equipos Complementarios	
Purificador de Agua	
Registro de Control de Agua Ultrapura	FC-09-04-43 REV04 CONTROL DE CALIDAD DE AGUA
Registro de Verificación de Conductímetro	FC-11-01-20 REV06 VERIFICACIÓN DEL CONDUCTIMETRO
Plan de Mantenimiento y Verificación de Purificador de Agua Ultrapura	Plan de Mantenimiento y Verificación de Equipos GC
Refrigeradoras	
Registro de Control de Temperatura	FC-11-01-40 REV 03 VERIFICACIÓN DE TEMPERATURA
Plan de Mantenimiento y Verificación de Termómetro	Plan de Calibración y Verificación de Equipos de Inspección, Medición y Ensayo
Balanzas	
Registro de Control de Balanzas	FC-11-01-40 REV 03 VERIFICACIÓN DE TEMPERATURA
Plan de Mantenimiento y Verificación de Balanzas	Plan de Calibración y Verificación de Equipos de Inspección, Medición y Ensayo
Plan de Mantenimiento y Verificación de Pesas Patrón	Plan de Calibración y Verificación de Equipos de Inspección, Medición y Ensayo
Estufas	
Registro de Control de Temperatura de Estufas	FC-11-01-40 REV 03 VERIFICACIÓN DE TEMPERATURA
Plan de Mantenimiento y Verificación de Estufas	Plan de Mantenimiento y Verificación de Equipos GC
Plan de Mantenimiento y Verificación de Termocuplas	Plan de Calibración y Verificación de Equipos de Inspección, Medición y Ensayo
Campanas Extractoras	
Registro de Control de Campanas Extractoras	FC-11-01-40 REV 03 VERIFICACIÓN DE TEMPERATURA

Plan de Mantenimiento y Verificación de Campanas	Plan de Mantenimiento y Verificación de Equipos GC
Plan de Mantenimiento y Verificación de Anemómetro	Plan de Mantenimiento y Verificación de Equipos GC
Ultrasonido	
Plan de Mantenimiento y Verificación de Ultrasonido	Plan de Mantenimiento y Verificación de Equipos GC
Vortex	
Plan de Mantenimiento y Verificación de Vortex	Plan de Mantenimiento y Verificación de Equipos GC
UPS	
Plan de Mantenimiento y Verificación de UPS	Plan de Mantenimiento y Verificación de Equipos GC
05.02_Personal	
Competencias Técnicas TPH-DRO & TPH-TOT	FC-18-02-05 Competencia Técnica
05.03_Condiciones Ambientales	
Condiciones Ambientales SemiVOC	FC-11-01-40 REV 03 VERIFICACIÓN DE TEMPERATURA
05.04_Método de Ensayo	
Procedimiento Operativo Estándar	
Procedimiento TPH-DRO & TPH-TOT	PC-09-15 Análisis de Muestras por Cromatografía de Gases
Implementación de Métodos	
Informe de Implementación TPH-TOT	Parámetros de Calidad TPH-TOT
Referencias EPA	
EPA Method 8015D - TPH-DRO & TPH-TOT	Documento de control Externo (DCE)
EPA Method 3510C - Extracción Semivolátiles	Documento de control Externo (DCE)
EPA Chapter One - Control de Calidad	Documento de control Externo (DCE)
EPA Chapter Two - Selección del Correcto Procedimiento	Documento de control Externo (DCE)
EPA Chapter Four Organic Analytes - Colección, preservación y mantenimiento de muestras.	Documento de control Externo (DCE)
EPA Revised Assessment of Detection and Quantitation Approaches - Límite de Cuantificación	Documento de control Externo (DCE)
40 CFR Sub Chapter D - Water Programs_continued	Documento de control Externo (DCE)
Referencias Varios	
Estadística y Quimiometría para Química Analítica, 4ª Ed (James N Miller & Jane C Miller) By Poly	Documento de control Externo (DCE)

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement - EURACHEM / CITAC Guide CG 4	Documento de control Externo (DCE)
Analytical Detection Limit Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits	Documento de control Externo (DCE)
AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation	Documento de control Externo (DCE)
05.05_Equipos GC	
Instructivo de Equipos	
Instructivo de GCFIDuECD	IC-ICP_CRO-21 Uso y Control del Equipo Agilent 7890A GC System (Cromatógrafo de Gases con Detector uECD/FID)
CheckList de Equipos	
CheckList GCFIDuECD	FC-11-01-53 Verificación de operatividad de GC uECD FID
Optimización de Equipos	
Platos Teóricos GCFIDuECD	FC-09-02-76 Control de los platos teóricos TPH-DRO y TPH-TOT
Retention Time (RT)	FC-09-02-77 Control de Tiempo de Retención TPH-DRO y TPH-TOT
Informe de Instalación, Verificación Operacional y Mantenimiento	
Informe GCFIDuECD	Informe de Instalación, Verificación Operacional y Mantenimiento
Plan de Mantenimiento y Verificación de Equipos GC	Plan de Mantenimiento y Verificación de Equipos GC
05.06_Trazabilidad	
Control de Muestras	
Control de Muestras GCFIDuECD	FC-09-02-79 Control de Muestras para Análisis de cromatografía de Gases
Reporte de Muestras	
Reporte de Muestras GCFID	FC-09-08-02 Reporte de TPH-TOT por GCFID
Control de Reactivos Químicos	
Control de Reactivos & IQF	FC-09-02-44 Control de Insumos Reactivos
Control de Gases	
Control de Gases He, N ₂ , H ₂ , Aire	FC-09-02-10 Control de Gases
Certificados e Informes externos	
Certificados de Análisis de Estándares	Documento de control Externo (DCE)
Certificados de Análisis de Solventes	Documento de control Externo (DCE)
Certificados de Análisis de Sales	Documento de control Externo (DCE)
Certificado de Calidad de Material de Vidrio	Documento de control Externo (DCE)

Certificado de Calidad de Dispensadores	Documento de control Externo (DCE)
Certificado de Calidad de Jeringas	Documento de control Externo (DCE)
Certificado de Calidad de Gases	Documento de control Externo (DCE)
Certificado de Calibración de Termohigrómetro	Documento de control Externo (DCE)
Certificado de Calibración de Estufas	Documento de control Externo (DCE)
Certificado de Calibración de Termómetro	Documento de control Externo (DCE)
Certificado de Calibración de Balanzas	Documento de control Externo (DCE)
Certificado de Calibración de Pesas	Documento de control Externo (DCE)
Certificado de Calibración de Termocuplas	Documento de control Externo (DCE)
05.07_ Muestreo	
Condiciones de muestreo y preservación en Procedimiento General de Cromatografía	FC-09-08-02 Reporte de TPH-TOT por GCFID
05.08_ Manipulación de Ítems de Ensayo	
Almacenamiento, conservación y preparación en Procedimiento General de Cromatografía	FC-09-08-02 Reporte de TPH-TOT por GCFID
05.09_ Control de Calidad	
Control de Calidad GCFID	FC-09-08-02 Reporte de TPH-TOT por GCFID
05.10_ Informe de Resultados	
El área de emisión de informes es responsable del Informe de Resultados	Documento de control Interno (DCI)

Fuente: Propia.

Nota: esta tabla muestra los documentos que sirvieron de soporte al sistema de gestión de calidad de ensayos, estos resultan de la necesidad de dejar evidencia de la trazabilidad del ensayo.

3.3. Competencias técnicas

La competencia y experiencia del personal que participó del proceso de implementación quedó demostrado a través de la evaluación de la reproducibilidad y repetitibilidad de los controles analizados por cada uno de los participantes, para el propósito del proyecto y por la necesidad de contar con un amplio margen de cobertura en cuanto a la capacidad de análisis del laboratorio se solicitó la participación de tres analistas que fueron debidamente capacitados en el uso de los equipos proporcionados por CERTIMIN S.A., y evaluados en el conocimientos

del desarrollo de la técnica propuesta por la norma EPA 8015D, los resultados del análisis de la repetitibilidad y reproducibilidad de los participantes son:

Primer Participante:


	COMPETENCIA TÉCNICA			2013	10	09
				AÑO	MES	DIA
ANALISTA :	Marco Antonio Quispe Juro					
	Hidrocarburos totales de Petróleo TPH-TOT EPA 8015D					
Elemento	TPH-TOT (C₁₀-C₄₀)					
Lectura esperada (mg/L)	5					
Desviación Estandar (mg/L)	0.625					
Concentración Máx. (mg/L)	6.250					
Concentración Min. (mg/L)	3.750					
Rango (mg/L)	(3.75-6.25)					
13D17A TOT	4.06					
13D17A TOT	3.99					
13D17A TOT	3.99					
13D17A TOT	4.06					
13D17A TOT	4.01					
13D17A TOT	4.06					
13D17A TOT	4.25					
13D17A TOT	4.41					
13D17A TOT	4.22					
13D17A TOT	4.46					
Promedio	4.15					
Desviación Estandar	0.174					
% RSD	3.5					
Evaluación Precisión < 12.6% RSD	C					
% Recuperación PROMEDIO	83					
Realizado por:	CARMEN QUISPE			Revisado / Aprobado por:	CARMEN QUISPE	
Fecha:	2013-10-09			Fecha:	2013-10-09	
	C: Conforme	NC: No Conforme				

Figura 47: Precisión Analista 1, Fuente: propia.

Nota: esta tabla muestra el informe de competencia técnica, para la determinación de la precisión del analista 1, en el ensayo de TPH, se puede observar que la desviación relativa estándar (% RSD) se encuentra dentro del rango aceptable.


	COMPETENCIA TÉCNICA				2013	10	09
					AÑO	MES	DIA
ANALISTA :	Marco Antonio Quispe Juro						
Hidrocarburos totales de Petróleo TPH-TOT EPA 8015D							
Elemento	TPH-TOT (C ₁₀ -C ₄₀)						
Lectura esperada (mg/L)	5						
Desviación Estandar (mg/L)	0.625						
Concentración Máx. (mg/L)	6.250						
Concentración Min. (mg/L)	3.750						
Rango (mg/L)	(3.75-6.25)						
13C08A TOT	5.27						
13C08A TOT	5.20						
13C21A TOT	3.87						
13C23A TOT	4.27						
13D04A TOT	4.00						
13D04A TOT	3.94						
13D12B TOT	3.99						
13D16A TOT	5.34						
13D17A TOT	4.15						
13D19A TOT	4.36						
Promedio	4.440						
% Recuperación(Veracidad)	89						
%Maxima Recuperación	125						
%Minima Recuperación	75						
Evaluación Veracidad según analito	C						
Realizado por:	CARMEN QUISPE			Revisado / Aprobado por:	CARMEN QUISPE		
Fecha:	2013-10-09			Fecha:	2013-10-09		
		C: Conforme	NC: No Conforme				

Figura 48: Veracidad Analista 1, Fuente: propia.

Nota: esta tabla muestra el informe de competencia técnica, para la determinación de la veracidad del analista 1, en el ensayo de TPH, se puede observar que el porcentaje de recuperación se encuentra dentro del rango aceptable.

Segundo Participante:

Certi min	COMPETENCIA TÉCNICA		2013	10	14
			AÑO	MES	DIA
ANALISTA :	Segundo Participante				
	rburos totales de Petróleo TPH-TOT EPA 8015D I				
Elemento	TPH-TOT(C ₁₀ -C ₄₀)				
Lectura esperada (mg/L)	5				
Desviación Estandar (mg/L)	0.50				
Concentración Máx. (mg/L)	6.00				
Concentración Min. (mg/L)	4.00				
Rango (mg/L)	(4-6)				
13I12A TOT	4.93				
13I12A TOT	4.89				
13I12A TOT	4.92				
13I12A TOT	4.91				
13I12A TOT	4.93				
13I12A TOT	4.94				
13I12A TOT	4.90				
13I12A TOT	4.93				
13I12A TOT	4.95				
13I12A TOT	4.92				
Promedio	4.92				
Desviación Estandar	0.02				
% RSD	0.4				
Evaluación Precision < 4.4% RSD	C				
% Recuperación PROMEDIO	98				
Realizado por:	MARCO QUISPE		Revisado / Aprobado por:	CARMEN QUISPE	
Fecha:	2013-10-14		Fecha:	2013-10-19	
	C: Conforme	NC: No Conforme			

Figura 49: Precisión Analista 2, Fuente: propia.

Nota: esta tabla muestra el informe de competencia técnica, para la determinación de la precisión del analista 2, en el ensayo de TPH, se puede observar que la desviación relativa estándar (% RSD) se encuentra dentro del rango aceptable.


	COMPETENCIA TÉCNICA			2013	10	14
				AÑO	MES	DIA
ANALISTA :	Segundo Participante					
	rburos totales de Petróleo THPTOT EPA 8015D L					
Elemento	TPH-TOT (C ₁₀ -C ₄₀)					
Lectura esperada (mg/L)	5					
Desviación Estandar (mg/L)	0.50					
Concentración Máx. (mg/L)	6.00					
Concentración Min. (mg/L)	4.00					
Rango (mg/L)	(4-6)					
13E10A TOT	5.36					
13E15B TOT	5.51					
13E17A TOT	5.76					
13E18C TOT	5.54					
13E23A TOT	5.02					
13E27A TOT	5.10					
13F10A TOT	4.91					
13G02A TOT	5.34					
13G03A TOT	5.78					
13G20A TOT	5.06					
Promedio	5.34					
% Recuperación(Veracidad)	107					
%Maxima Recuperación	125					
%Minima Recuperación	75					
Evaluacion Veracidad según analito	C					
Realizado por:	MARCO QUISPE			Revisado / Aprobado por:	CARMEN QUISPE	
Fecha:	2013-10-14			Fecha:	2013-10-19	
	C: Conforme	NC: No Conforme				

Figura 50: Veracidad Analista 2, Fuente: propia.

Nota: esta tabla muestra el informe de competencia técnica, para la determinación de la veracidad del analista 2, en el ensayo de TPH, se puede observar que el porcentaje de recuperación se encuentra dentro del rango aceptable.

Tercer Participante:


	COMPETENCIA TÉCNICA			2013	10	30
				AÑO	MES	DÍA
ANALISTA :	Tercer Participante					
	Hidrocarburos totales de Petróleo TPH-TOT EPA 8015D					
Elemento	TPH-TOT (C ₁₀ -C ₄₀)					
Lectura esperada (mg/L)	5					
Desviación Estandar (mg/L)	0.625					
Concentración Máx. (mg/L)	6.250					
Concentración Min. (mg/L)	3.750					
Rango (mg/L)	(3.75-6.25)					
14C31A TOT	4.73					
14C31A TOT	5.52					
14C31A TOT	5.62					
14C31A TOT	4.99					
14C31A TOT	4.90					
14C31A TOT	4.72					
14C31A TOT	4.67					
14C31A TOT	5.69					
14C31A TOT	5.79					
14C31A TOT	4.76					
Promedio	5.14					
Desviación Estandar	0.458					
% RSD	9.2					
Evaluación Precisión < 12.6% RSD	C					
% Recuperación PROMEDIO	103					
Realizado por:	MARCO QUISPE			Revisado / Aprobado por:	CARMEN QUISPE	
Fecha:	2013-10-30			Fecha:	2013-10-30	
	C: Conforme	NC: No Conforme				

Figura 51: Precisión Analista 3, Fuente: propia.

Nota: esta tabla muestra el informe de competencia técnica, para la determinación de la precisión del analista 3, en el ensayo de TPH, se puede observar que la desviación relativa estándar (% RSD) se encuentra dentro del rango aceptable.


	COMPETENCIA TÉCNICA			2013	10	30
				AÑO	MES	DÍA
ANALISTA :	Tercer Participante					
	Hidrocarburos totales de Petróleo TPH-TOT EPA 8015D					
Elemento	TPH-TOT (C ₁₀ -C ₄₀)					
Lectura esperada (mg/L)	5					
Desviación Estandar (mg/L)	0.625					
Concentración Máx. (mg/L)	6.250					
Concentración Min. (mg/L)	3.750					
Rango (mg/L)	(3.75-6.25)					
14C31A TOT	5.76					
P14-1850-15	5.02					
14D26A	4.44					
14D26A	4.39					
14D26A	4.64					
14D26A	4.68					
14D28A	5.25					
14D28A	4.56					
14D28A	5.38					
14D28A	4.75					
Promedio	4.886					
% Recuperación(Veracidad)	98					
%Máxima Recuperación	125					
%Mínima Recuperación	75					
Evaluación Veracidad según analito	C					
Realizado por:	MARCO QUISPE			Revisado / Aprobado por:	CARMEN QUISPE	
Fecha:	2013-10-30			Fecha:	2013-10-30	
	C: Conforme NC: No Conforme					

Figura 52: Veracidad Analista 3, Fuente: propia.

Nota: esta tabla muestra el informe de competencia técnica, para la determinación de la veracidad del analista 3, en el ensayo de TPH, se puede observar que el porcentaje de recuperación se encuentra dentro del rango aceptable.

IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

1. La metodología implementada para la determinación de Hidrocarburos totales de petróleo, son válidas para las condiciones y los recursos planteados por CERTIMIN SA, delimitados principalmente por la tecnología descrita en el capítulo II y que fueron validados a través de las corridas.
2. Los resultados para los límites de determinación de la metodología son explicadas a través de la tabla 81 en el numeral 3.1 del presente informe, en él se puede ver el alcance de estos límites además de la incertidumbre de medición de las mismas de acuerdo a lo requerido por los requisitos de la norma técnica peruana NTP ISO 17025:2006.
3. Se valida la metodología establecida por el método 3510 C propuesta para poder realizar la extracción de los rastros de hidrocarburos de las muestras de agua como etapa de extracción previo al análisis instrumental.
4. Se valida la metodología 8015 D, es válida para la determinación de muestras en los equipos Agilent 7890 A con detector FID, usando un columna cromatográfica de 5 metros, el resultado obtenido es aceptable en los tiempos de determinación establecidas para esta metodología de 20 min en promedio.
5. La metodología ha sido proyectada para poder ensayar muestras de distintas matrices, esto genera un alto rango de variación en las recuperaciones que influye directamente en el rango de incertidumbres de medición, si bien no es muy competitivo a nivel de mercado para la determinación de contaminantes ambientales, genera una alto campo de probabilidad de encontrar el valor de la contaminación en el análisis de muestras de comparación por interlaboratorio.

V. RECOMENDACIONES

1. La constante evaluación y monitoreo de las muestras de control podrán ayudar a monitorear la capacidad de los analistas para realizar el ensayo, esto es importante porque evita que una desviación importante comprometa la calidad del ensayo.
2. Es importante mantener un plan de mantenimiento de los equipos que intervienen en la determinación, debido a que las condiciones en la que se implementaron fueron las de equipos recientemente comprados, la incertidumbre de los ensayos va a aumentar a medida que los equipos vayan siendo usados, los equipos requieren del mantenimiento preventivo en la frecuencia que proponen los proveedores de tecnología de cada equipo, el material de vidrio y otros equipos de medición, por ejemplo las micropipetas, requieren de verificación constante y de la calibración establecida en la procedimientos de verificación y calibración correspondientes establecidos por el laboratorio.
3. Es importante que la cadena de frío y preservación de muestras se mantenga constante, previos a iniciar el ensayo de laboratorio, debido a que esto afectaría gravemente el resultado de los ensayos.

VI. BIBLIOGRAFIA

AGILENT TECHNOLOGIES – "Soluciones Agilent en GC/MS y GC/MS/MS para aplicaciones alimentarias y medioambientales", Febrero 2010, Sevilla – Granada.

AGILENT TECHNOLOGIES, G3430-9 011 – Guia de Funcionamiento, Lima – Perú.

ATSDR AGENCIA PARA SUSTANCIAS TÓXICAS Y EL REGISTRO DE ENFERMEDADES, "ToxFAQs™ - Hidrocarburos totales de petróleo", disponible en https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts123.html , artículo web, consultado el 04 de agosto de 2019.

CONSEJERIA DE MEDIOAMBIENTE Y ORDENACIÓN DEL TERRITORIO – JUNTA DE ANDALUCIA, Métodos de Determinación de Compuestos Orgánicos ,https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Tematicos/Estado_Y_Calidad_De_Los_Recursos_Naturales/Suelo/Contaminacion_pdf/Metodos.pdf, artículo web, consultado el 04 de agosto de 2019.

Diario "EL PAIS", BP se declara culpable del vertido en el golfo de México y pagará 3.500 millones, disponible en HTTPS://ELPAIS.COM/INTERNACIONAL/2012/11/15/ACTUALIDAD/1353004782_450930.HTML?REL=MAS, artículo web, consultado el 04 de agosto de 2019.

Diario "EL PAIS", Más de 25.000 pescadores mexicanos denuncian a British Petroleum, disponible en HTTPS://ELPAIS.COM/INTERNACIONAL/2015/04/29/ACTUALIDAD/1430336214_980738.HTML, artículo web, consultado el 04 de agosto de 2019.

ECO Natural - Blog dedicado al medio ambiente y los recursos naturales, “Efectos de los Hidrocarburos en la Salud Humana”. <http://econatural-sva.blogspot.pe/2011/05/efectos-de-los-hidrocarburos-en-la.html>, artículo web, consultado el 04 de agosto de 2019.

INSTITUTO DE HIDROLOGÍA, METEOROLOGÍA Y ESTUDIOS AMBIENTALES MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL, Hidrocarburos (HC) en Aguas por Extracción Soxhlet o Líquido – Líquido y Gravimetría, Subdirección de Hidrología – Grupo Laboratorio de Calidad Ambiental, República de Colombia

INTEREMPRESAS – INDUSTRIA VITIVINICOLA – La Aplicación de Nuevas Técnicas Cromatográficas en los Análisis Vitivinícolas, disponible en <http://www.interempresas.net/Vitivinicola/Articulos/153765-La-aplicacion-de-nuevas-tecnicas-cromatograficas-en-los-analisis-vitivincolas.html>, artículo web, consultado el 29 de agosto de 2019.

Manual MSD, Intoxicación (envenenamiento) por hidrocarburos, disponible en [HTTPS://WWW.MSDMANUALS.COM/ES/HOGAR/TRAUMATISMOS-Y-ENVENENAMIENTOS/INTOXICACIONES-O-ENVENENAMIENTOS/INTOXICACION-C3B3N-ENVENENAMIENTO-POR-HIDROCARBUROS](https://www.msmanuals.com/es/hogar/traumatismos-y-envenenamientos/intoxicaciones-o-envenenamientos/intoxicacion-c3b3n-envenenamiento-por-hidrocarburos), artículo web, consultado el 04 de agosto de 2019.

MINISTERIO DE SALUD, Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano, DS N° 031-2010-SA, Lima – Perú.

MINISTERIO DE SALUD – “ Caracterización de fuentes de agua y del agua para consumo humano”, disponible en https://www.mef.gob.pe/contenidos/presu_public/migl/metas/taller

[PI_meta35_1.pdf](#), artículo web, consultado el 30 de agosto de 2019.

MINISTERIO DEL AMBIENTE, Estándar de Calidad ambiental para Agua, DS N° 002-2008-MINAM, Lima – Perú.

OPEN COURSE WARE DE LA UNIVERSIDAD DE SALAMANCA, “Cromatografía de Gases”, disponible en http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Diapositivas_tema_11.pdf, artículo web, consultado el 29 de agosto de 2019.

RESTEK – Selección de gas portador, disponible en <https://www.restek.com/Restek-Capillary-Column-Installation-Guide-Section-II-In-depth-Installation-Information>, artículo web, consultado el 27 de agosto de 2019.

Saber Mas – Revista de Divulgación, Espectrofotómetro IR con ATR / Espectrofotómetro de infrarrojo con ATR, disponible en <https://www.sabermas.umich.mx/archivo/articulos/244-numero-29/450-soxhlet-del-inventor-al-metodo.html>, artículo web, consultado el 04 de agosto de 2019.

Servicios Científico- técnicos de la UPC, , disponible en <https://www.upc.edu/sct/es/equip/184/espectrofotometro-ir-atr-espectrofotometro-infrarrojo-atr.html>, artículo web, consultado el 04 de agosto de 2019.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO - INSTITUTO DE BIOTECNOLOGÍA, Metodos en Biotecnologia “Cromatografía de Gases”, Biol. Laura Patricia Olguín Pérez - Biol. Héctor M. Rodríguez Magadán, 8 de Junio de 2004, Ciudad de México - México.

ANEXOS

Anexo 1: Determinación de hidrocarburos totales del petróleo (TPH) por IR

El procedimiento que se comenta se basa en el propuesto por la EPA (418.1 y 9073) y se basa en el empleo del Freón 113 como extractante.

Se parte de una muestra de 1 L que se acidifica hasta $\text{pH} < 2$ con HCl, y se extrae tres veces con porciones de 30 ml de Freón 113. El disolvente se seca pasándolo por papel de filtro que contiene sulfato sódico a un matraz aforado de 100 ml. El matraz se llena hasta el enrase con Freón, eliminando entonces varios ml del disolvente. Se añaden 3 gramos de gel de sílice, y se agita la mezcla con un agitador magnético durante varios minutos. El gel de sílice elimina los componentes polares que se han incorporado al extracto como ácidos grasos, aunque puede ser necesario añadir varias porciones de gel de sílice para la eliminación completa de dichos ácidos grasos. La muestra se lee con un espectrofotómetro IR a 2950 cm^{-1} frente una curva patrón. Los patrones se preparan utilizando una mezcla de calibración constituida por 15.0 ml de n-hexadecano, 15.0 ml de isooctano y 10.0 ml de clorobenceno.

Esta mezcla patrón se elige por su proximidad al número y tipo de enlaces carbono-hidrógeno en los productos del petróleo, los cuales son una mezcla de hidrocarburos alifáticos de cadena lineal y ramificada e hidrocarburos aromáticos. Este procedimiento basado en la espectroscopía IR cuantifica el número de enlaces C-H en la muestra. Cuando se analizan sustancias puras como el hexadecano se pueden obtener resultados superiores a los reales. El número de uniones C-H en el patrón viene dado aproximadamente por el tanto por ciento de hidrógeno en la mezcla de calibración, que se calcula como sigue:

Tabla 83: Cálculo de concentración de TPH

Compuesto	Hexadecano	Clorbenceno	Isooctano	Total
Fórmula	C ₁₆ H ₃₄	C ₆ H ₅ Cl	C ₈ H ₁₈	
Peso	226,43	112,55	114,22	
%	15,13	4,48	15,88	
Densidad	0,773	1,107	0,692	
MI	15,0	10,0	15,0	
Masa	11,595	11,070	10,380	33,045
% en peso	35,09	33,50	31,41	100
% en peso de H	5,3091	1,5008	4,9882	11,7981

Fuente: Consejería de Medioambiente y Ordenación del Territorio – Junta de Andalucía.

Nota. En esta tabla se muestra el resultado del análisis para determinar TPH en una muestra acuosa

Para una muestra de hidrocarburo pura, como sería el caso de una muestra de hexadecano, el % de hidrógeno es 15,13. Por lo que el análisis de hexadecano puro usando la disolución de calibrado antes descrita daría valores superiores:



Figura 53: espectrofotómetro IR, Fuente: Servicios Científico-técnicos de la UPC.

Nota: ejemplo de un espectrofotómetro IR, para determinar TPH, en muestras acuosas.

$$\frac{15.13}{11.7981} = 1.280$$

Ello ocurre con todos los hidrocarburos ligeros, mientras que con los hidrocarburos más pesados se obtendrán resultados más reducidos.

Anexo 2: Hidrocarburos (HC) en Aguas por Extracción Soxhlet o Líquido-Líquido y Gravimetría

En el ensayo de laboratorio se extraen en conjunto con las grasas y aceites, por lo tanto su análisis implica separación y determinación de la porción correspondiente a los HC. Para determinar los hidrocarburos se emplea el gel de sílice que tiene la capacidad de absorber los materiales polares como los ácidos grasos. Si se mezcla una solución de hidrocarburos y materiales grasos en n-hexano con gel de sílice, los ácidos grasos son extraídos de forma selectiva de la solución. Los materiales no eliminados por absorción al gel de sílice son considerados hidrocarburos en esta prueba

Conocer el porcentaje de cada uno de estos constituyentes en el aceite y la grasa total reduce la dificultad de determinar el origen principal del material, y simplifica la corrección de los problemas causados por el aceite y la grasa en el funcionamiento de las centrales de tratamiento de las aguas residuales, y la disminución de los recursos de agua.

Para el análisis de HC es necesario inicialmente llevar a cabo la extracción de la grasa y aceite total (GYA). El tratamiento consiste en la disolución del extracto de GYA en solvente (n-hexano) y la adsorción de los ácidos grasos en la sílica gel mediante agitación. Los HC son separados por filtración y/o extracción líquido – líquido y concentrados mediante extracción Soxhlet o destilación del solvente de análisis.

DEFINICIONES

mg AYG/L = miligramos de grasas y aceites por litro.

LDM = Límite de Detección del Método

s = Desviación estándar

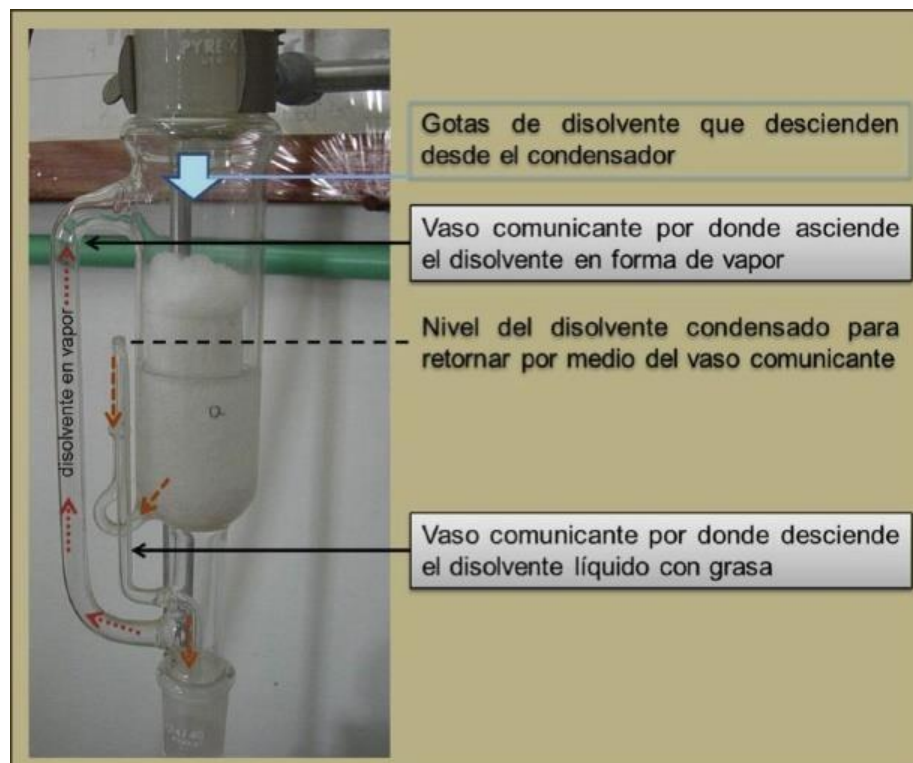


Figura 54: Extracción Soxhlet, Fuente: Saber Mas
 Nota: en esta figura se muestra el sistema usado para determinar TPH, mediante el método de extracción SOHXLET, y Gravimetria

LIMITACIONES E INTERFERENCIAS • Los hidrocarburos más polares, tales como los compuestos aromáticos complejos y los derivados de cloro, azufre y nitrógeno pueden ser adsorbidos por el gel de sílice.

- Cualquier compuesto distinto de los hidrocarburos y la materia grasa recuperada por los procedimientos para determinación de grasas y aceites también interfiere. La eliminación del disolvente tiene como resultado la pérdida de los hidrocarburos de cadena corta, y aromáticos sencillos por volatilización.
- En el proceso de extracción de la grasa y el aceite se pierden cantidades significativas de destilado de petróleo desde la gasolina hasta el aceite combustible.
- Los residuos más pesados del petróleo pueden contener una porción significativa de materiales que no son extraíbles con el solvente. Las sustancias que interfieren en la determinación de HC, hacen parte en la cuantificación ya que no pueden remover de la muestra.

Anexo 3: Selección de gas portador

Un gas portador rápido que exhibe un perfil plano de van Deemter es esencial para obtener un rendimiento óptimo de la columna capilar. Debido a que las columnas capilares promedian más de 30 metros de longitud (en comparación con 2 metros para las columnas empaquetadas), es importante un gas portador que minimice el efecto del tiempo muerto. Además, debido a que las columnas capilares están controladas por la presión de la cabeza, no controladas por el flujo como la mayoría de las columnas empaquetadas, el flujo de gas portador disminuye en un 40 por ciento cuando se programa desde ambiente hasta 300 ° C. Por lo tanto, un gas portador que retiene una alta eficiencia en una amplia gama de caudales es esencial para obtener una buena resolución a lo largo de un análisis programado a temperatura.

La Figura A muestra el perfil de van Deemter para gases portadores de hidrógeno, helio y nitrógeno. Las curvas se generaron trazando el equivalente de altura a una placa teórica (HETP, la longitud de la columna dividida por el número total de placas teóricas) contra la velocidad lineal promedio de la columna. El punto más bajo de la curva indica la velocidad del gas portador a la que se alcanza la eficiencia más alta de la columna.

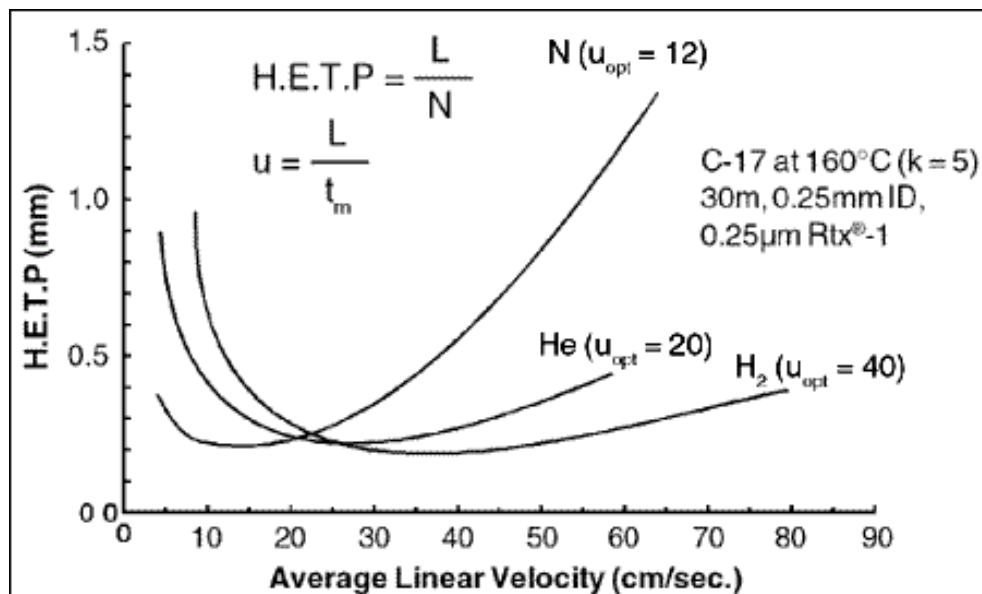


Figura 55: Curva de Van Deemter, FUENTE: RESTEK Selección de gas portador

Nota: en esta gráfica se muestra la comparación usada para la determinación del gas de transporte.

El hidrógeno es el gas portador más rápido ($u_{opt} : 40 \text{ cm / seg.}$) Y presenta el perfil más plano de Van Deemter. El helio es la siguiente mejor opción ($u_{opt} : 20 \text{ cm / seg.}$). Las presiones de la cabeza a velocidades de flujo óptimas son similares para el hidrógeno y el helio porque el hidrógeno tiene la mitad de la viscosidad y el doble de la velocidad lineal del helio. El rendimiento del nitrógeno es inferior para las columnas capilares y, por lo general, no se recomienda debido a la velocidad lineal óptima lenta ($u_{opt} : 12 \text{ cm / seg.}$) Y al perfil empinado de Van Deemter.

La Figura B compara hidrógeno con helio en un análisis isotérmico utilizando velocidades lineales óptimas. La resolución es similar, pero el tiempo de análisis se reduce en un 50 por ciento cuando se usa hidrógeno. Sin embargo, el helio mejora la separación de compuestos de muy baja ebullición o de elución temprana, ya que permiten una mayor interacción con la fase estacionaria. La programación de temperatura generalmente proporciona tiempos de análisis similares entre hidrógeno y helio, ya que la elución de la mayoría de los compuestos depende en gran medida de la temperatura del horno. Por

lo tanto, los ahorros en los tiempos de análisis no son tan notables como cuando se usan condiciones de horno isotérmicas.

La Figura C ilustra que el hidrógeno es solo un poco más rápido que el helio cuando ambos gases portadores funcionan bajo las mismas condiciones de temperatura programada. Además, tenga en cuenta que el helio mejora la resolución de los compuestos de elución temprana (picos 1 y 2).

Tenga precaución cuando use hidrógeno como gas portador

El hidrógeno es explosivo cuando las concentraciones exceden el 4 por ciento en el aire y solo debe ser utilizado por personas que hayan recibido la capacitación adecuada y entiendan los riesgos potenciales. Se deben tomar las precauciones de seguridad adecuadas para evitar una explosión en la cámara del horno. Algunos cromatógrafos de gases están diseñados con puertas accionadas por resorte, cámaras de horno de metal perforadas o corrugadas y neumáticas controladas por contrapresión / flujo que minimizan los riesgos al usar gas portador de hidrógeno. Las precauciones adicionales incluyen:

Verificación frecuente de fugas utilizando un detector de fugas de conductividad térmica (cat. # 22655).

Minimizando la cantidad de gas portador que podría ser expulsado en la cámara del horno si ocurriera una fuga instalando una válvula de aguja, un restrictor o un controlador de flujo antes de la conexión del mamparo de entrada del portador (solo necesario para sistemas controlados por presión de cabeza).

Purgar un gas inerte (N_2) en la cámara del horno para desplazar el oxígeno y evitar que se forme una atmósfera explosiva.

El hidrógeno se expulsa tanto del respiradero dividido como de la purga del tabique cuando se usa como gas portador. Debido a la rápida difusividad del hidrógeno, una explosión en un laboratorio es altamente improbable. Sin embargo, una chispa de la electricidad estática puede

encender el hidrógeno que sale de una purga de tabique o ventilación dividida, lo que podría causar una llama. Las precauciones para minimizar los problemas con el hidrógeno que sale del respiradero dividido o la purga del tabique incluyen:

Instalar las líneas de salida en una campana o ventilar el gas que se escapa al exterior.

Plomería de las líneas para salir en un vial de agua.

Plomería de las líneas de salida a una posición donde los analistas no podrían quemarse si ocurriera una ignición accidental.