



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA**

**“DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS  
POLICÍCLICOS DE SUELOS DEL DISTRITO DE MANSERICHE REGIÓN  
LORETO POR CROMATOGRFÍA DE GASES”**

**Línea de Investigación:**

**Ecotoxicología y Química ambiental**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADA EN QUÍMICA**

Autora:

Cruz Aguilar, Roxy Sulema

Asesor:

Mg. Lezama Vigo, Helmer Helí

Jurados:

Mg. Castañeda Pérez, Luz Genara

Mg. Herrera Hernández, Nora Gabriela

Mg. Acuña Ruíz, Víctor Andrés

Lima- Perú

2021

## **DEDICATORIA**

Lo dedico de manera muy especial a mis padres Clemencia y Felix porque ellos fueron quienes me brindaron su apoyo, fortaleza y las herramientas para ser el profesional y mujer que hoy soy, a Jaime por su apoyo incondicional y empuje día a día para ser mejor, a mis hermanos Danny y Max que siempre nos tendremos para apoyarnos mutuamente, a mi cuñada Liz que siempre contará conmigo como una hermana, mis sobrinos Matheo y Valentina que son una parte importante de mí y solo quiero transmitirle que todo esfuerzo tiene una recompensa.

## AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por brindarme siempre nuevas oportunidades de ser mejor todos los días y permitirme culminar el desarrollo de esta tesis.

Agradezco a la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional Federico Villarreal, por haberme hecho parte de ella y forjar en mí el nivel de profesional que hoy demuestro ser.

Agradezco a mi asesor de tesis Mg. Helmer Lezama y Quím. Rodolfo Pumachagua por brindarme sus conocimientos, capacidad, tiempo y guiarme durante el desarrollo de mi tesis, profesionales abiertos y desprendidos para el alumnado.

Agradezco a los docentes que influenciaron y expandieron mi conocimiento, QF. Danilo Barreto por su entrega y motivación en cada clase brindada, Ing. Luz Castañeda por ser tan pujante en el desarrollo de la investigación, Quím. Andrés Chávez por su dedicación y compromiso, QF. Nora Herrera quien abrió mis ojos a la química orgánica. Así mismo a los técnicos de laboratorio Eriko Quevedo y Eustaquio Trujillo que siempre fueron parte de mi avance en el transcurso de mi carrera universitaria. Así mismo a la Sra. Hilda Rojas quien siempre estuvo abierta a brindarnos palabras de aliento y superación, alguien quien siempre recordare.

Agradezco también a la Empresa ALS LS Perú S.A., por haberme permitido y aceptado realizar el proceso de la tesis en este prestigioso laboratorio. También quisiera hacer extensivo mi agradecimiento al Sr. Jose Juarez P. por compartir su conocimiento y expandir el mío a la instrumentación orgánica.

## RESUMEN

La presente tesis tuvo como objetivo principal determinar las concentraciones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en suelos de la comunidad nativa de Nueva Alegría del Distrito de Manseriche, Región Loreto. La investigación es de tipo experimental. Las muestras de suelos fueron tomadas en la zona de influencia de la Estación 5 del Oleoducto Nor-peruano (aproximadamente a 6,5 Km), el análisis de PAH's se realizó mediante la técnica de Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas a través de la validación del método EPA 8270D. Los resultados de los cinco puntos de muestreo indican las siguientes concentraciones: naftaleno en la muestra 1 y 3 (0.015mg/Kg y 0.0036mg/Kg), acenaftileno en la muestra 4 y 5 (0.0084mg/Kg y 0.0073 mg/Kg), fenantreno en la muestra 1, 2 y 3 (0.0913 mg/Kg, 0.0371 mg/Kg y 0.0130 mg/Kg), antraceno en la muestra 4 y 5 (0.0184 mg/Kg y 0.0174 mg/Kg), fluoranteno en la muestra 3, 4 y 5 (0.1421 mg/Kg, 0.0033 mg/Kg y 0.0039 mg/Kg), benzo(a)antraceno en la muestra 3 (0.0523 mg/Kg), benzo(b)fluoranteno en la muestra 3 (0.1428 mg/Kg) y pireno en la muestra 1, 3, 4 y 5 (0.0793mg/Kg, 0.0489mg/Kg, 0.0183mg/Kg y 0.0193mg/Kg). En los puntos evaluados las concentraciones de los PAH's están por debajo de los límites máximos permisibles lo cual evidencia que se cumple con los Estándares de Calidad de Suelos. No obstante, se recomienda monitoreos constantes pues la población de la Comunidad Nativa Nueva Alegría considera que la poca fertilidad de sus suelos puede estar relacionada a la posible existencia de los PAH's.

Palabra clave:

hidrocarburos, cromatografía gases, espectrometría masas, análisis suelos, concentraciones

## ABSTRACT

The main objective of this thesis was to determine the concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soils of the native community of Nueva Alegría in the Manseriche District, Loreto Region. The research is experimental. The soil samples were taken in the area of influence of Station 5 of the North-Peruvian Pipeline (approximately 6.5 km away), the PAH's analysis was carried out using the Gas Chromatography technique with Mass Spectrometry through of the validation of the EPA method 8270D. The results of the five sampling points indicate the following concentrations: naphthalene in sample 1 and 3 (0.015mg / Kg and 0.0036mg / Kg), acenaphthylene in sample 4 and 5 (0.0084mg / Kg and 0.0073 mg / Kg) , phenanthrene in sample 1, 2 and 3 (0.0913 mg / Kg, 0.0371 mg / Kg and 0.0130 mg / Kg), anthracene in sample 4 and 5 (0.0184 mg / Kg and 0.0174 mg / Kg), fluoranthene in the sample 3, 4 and 5 (0.1421 mg / Kg, 0.0033 mg / Kg and 0.0039 mg / Kg), benzo (a) anthracene in sample 3 (0.0523 mg / Kg), benzo (b) fluoranthene in sample 3 (0.1428 mg / Kg) and pyrene in samples 1, 3, 4 and 5 (0.0793mg / Kg, 0.0489mg / Kg, 0.0183mg / Kg and 0.0193mg / Kg). At the evaluated points, the PAH's concentrations are below the maximum permissible limits, which shows that the Soil Quality Standards are met. However, constant monitoring is recommended since the population of the Nueva Alegría Native Community considers that the low fertility of its soils may be related to the possible existence of PAHs.

Keyword:

hydrocarbons, gas chromatography, mass spectrometry, soil analysis, concentrations

## INDICE DE CONTENIDO

I.	INTRODUCCION:	1
	1.1 Descripción y formulación del problema	
	1.1.1 Descripción del problema	3
	1.1.2 Formulación del problema	4
	1.2 Antecedentes	5
	1.3 Objetivos	
	1.3.1 Objetivo General	8
	1.3.2 Objetivos Específicos	8
	1.4 Justificación	9
II.	MARCO TEORICO:	
	2.1 Bases teóricas sobre el tema de investigación	10
	2.2 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH's)	12
	2.2.1 Clasificación	12
	2.2.2 Propiedades físicas y químicas	12
	2.2.3 Formación de PAH's en el ambiente	15
	2.2.4 Toxicidad y efectos en la salud	15
	2.3 Muestreo Ambiental	16
	2.3.1 Muestreo Superficial	17
	2.3.2 Manejo de muestras	18
	2.4 Análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	19
	2.5 Cromatografía de Gases	21
	2.6 Proceso Cromatográfico	22

2.7 Ventajas y Desventajas .....	24
2.8 Visión General del Instrumento .....	25
2.8.1 Gas Carrier .....	25
2.8.2 Pureza .....	25
2.8.3 Control y Medición de Flujo .....	27
2.8.4 Uso de jeringa .....	27
2.8.5 Autosamplers .....	28
2.8.6 Columnas .....	28
2.8.7 Zonas de Temperatura .....	29
2.8.8 Temperatura de la columna .....	30
2.8.9 Temperatura del detector .....	30
2.8.10 Detector selectivo de masas (MSD) .....	31
2.9 Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas (GC MSD) .....	31
2.9.1 Sistema de bombeo .....	36
<b>III. METODO:</b>	
3.1 Tipo de Investigación .....	38
3.2 Ámbito Temporal y espacial .....	38
3.3 Variables .....	39
3.4 Población y Muestra .....	39
3.5 Instrumentos, Consumibles y Estándares .....	40
3.6 Procedimientos .....	40
3.6.1 Procesamiento de Muestra .....	40
3.6.1.1 Toma de Muestra .....	41
3.6.1.2 Tratamiento de la muestra .....	42

3.6.2	Proceso y Acondicionamiento del Cromatógrafo de Gases con Detector Masas .....	49
3.6.2.1	Instalación de la columna capilar .....	49
3.6.2.2	Equipamiento del puerto de inyección .....	50
3.6.2.3	Equipamiento de la columna capilar en la interfase GC MSD .....	52
3.6.2.4	Funcionamiento en modo de Ionización electrónica .....	54
3.6.3	Antes de encender el MSD .....	55
3.6.4	Descripción del Método Analítico .....	56
3.6.4.1	Creación de Método para Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos ..	56
3.6.5	Identificación de Analitos de PAHs .....	58
3.6.6	Curva de Calibración .....	58
3.7	Datos de Análisis .....	65
IV. RESULTADOS:		
4.1	Resultado de evaluación del equipo GC MSD .....	66
4.2	Cuantificación e identificación de valor en las muestras .....	67
4.3	Cálculo de resultado .....	70
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS		
5.1	Linealidad .....	93
5.2	Precisión .....	93
5.3	Exactitud .....	94
5.4	Reproducibilidad .....	94
5.5	Interpretación de resultados .....	95
5.6	Comparación con otras investigaciones .....	97

VI.	CONCLUSIONES .....	98
VII.	RECOMENDACIONES .....	99
VIII.	REFERENCIAS .....	100
IX.	ANEXOS .....	104

## LISTA DE FIGURAS

Figura N° 1: Estructura molecular de los 16 PAH's considerados contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA).

Figura N° 2: Representación esquemática del proceso cromatográfico.

Figura N° 3: Cromatógrafo MSD de mesa

Figura N° 4: Analizador de masas Cuadrupolo

Figura N° 5: Analizador de masas de trampa de iones.

Figura N° 6: Multiplicador de electrones (continuo – versión de dínodo).

Figura N° 7: Bombas de alto vacío

Figura N° 8: Toma de muestra

Figura N° 9: Muestras

Figura N° 10: Pesaje de muestras

Figura N° 11: Secado, Adición de solvente y Adición de estándares

Figura N° 12: Posicionamiento de liner e ingreso al microondas

Figura N° 13: Filtrado de muestras

Figura N° 14: Concentrado y encapsulado de muestras

Figura N° 15: Instalación de columna

Figura N° 16: Puerto de Inyección

Figura N° 17: Interfase GC MSD

Figura N° 18: Cámara de Ionización

Figura N° 19: Tiempo de rampa vs Temperatura

Figura N° 20: Rampa de temperaturas para método PAH's

Figura N° 21: Perfil Cromatográfico de concentración 0.80mg/L

Figura N° 22: Identificación de analítos

Figura N° 23: Librería NIST

Figura N° 24: Identificación e información de la Nueva Curva de Calibración

Figura N° 25: Identificación del primer analito de la Curva de Calibración

Figura N° 26: Reconocimiento del analito en la librería NIST

Figura N° 27: Reconocimiento de iones primarios y secundarios

Figura N° 28: Listado de componentes identificados

Figura N° 29: Cuadro de resumen por Componentes de la Curva de Calibración

Figura N° 30: Cuadro de concentración vs respuesta de cada Analito

Figura N° 31: Resultado de evaluación del DFTPP

Figura N° 32: Perfil Cromatográfico de una Muestra

Figura N° 33: Fragmentograma de un analito (Naftaleno)

Figura N° 34: Señales del analito (Naftaleno)

Figura N° 35: Perfil de iones de masas (comparativo)

Figura N° 36: Porcentaje de presencia del analito en Librería NIST

Figura N° 37: Especificaciones del analíto

Figura N° 38: Disgregación de iones del analíto

Figura N° 39: Reporte de Cuantificación y Cromatograma del Blanco de Método

Figura N° 40: Reporte de Cuantificación y Cromatograma del Estándar de Método

Figura N° 41: Hoja de Reporte para los controles Blanco y Estándar de Método

Figura N° 42: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Adición de muestra

Figura N° 43: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Adición Duplicada de muestra

Figura N° 44: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Muestra 1

Figura N° 45: Hoja de Reporte para la Muestra 1, Adición y Duplicado de Adición

Figura N° 46: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Muestra 2

Figura N° 47: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de Duplicado de Muestra

Figura N° 48: Hoja de Reporte para la Muestra 2 y Duplicado de Muestra

Figura N° 49: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Muestra 3

Figura N° 50: Hoja de Reporte para la Muestra 3

Figura N° 51: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Muestra 4

Figura N° 52: Hoja de Reporte para la Muestra 4

Figura N° 53: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Muestra 5

Figura N° 54: Hoja de Reporte para la Muestra 5

Figura N° 55: Comportamiento de muestras en la Zona de Muestreo

Figura N° 56: Presencia de analitos en la Zona de Muestreo

Figura N° 57: Ubicación satelital del distrito de Manseriche

Figura N° 58: Centro de control y Zona de muestreo

Figura N° 59: Temperatura de interfase desde MassHunter

Figura N° 60: Evaluación de Aire y Agua

Figura N° 61: Tune Evaluación

Figura N° 62: Evaluación de Autotune

Figura N° 63: GC Edit Parameters – ALS

Figura N° 64: GC Edit Parameters – Inlets

Figura N° 65: GC Edit Parameters – Columns

Figura N° 66: GC Edit Parameters – Columns / Identificación de la columna

Figura N° 67: GC Edit Parameters – Columns / Propiedades de la columna

Figura N° 68: GC Edit Parameters – Oven

Figura N° 69: GC Edit Parameters – Aux Heaters

Figura N° 70: GC Edit Parameters – Configuration

Figura N° 71: Perfil Cromatográfico del GCMS Tuning

Figura N° 72: Evaluación Tailingfactor de los analitos GC Tune

Figura N° 73: Degradación del 4,4-DDT a DDD

Figura N° 74: Criterios DFTPP

Figura N° 75: Reporte del DFTPP (cuando la evaluación pasa)

Figura N° 76: Reporte del DFTPP (cuando la evaluación falla)

Figura N° 77: Reporte de datos de Verificación de Curva de Calibración “CCV”

Figura N° 78: Verificación de Curva de Calibración “CCV” Final

Figura N° 79: Certificado de Estandar PAH’s (calibración)

Figura N° 80: Certificado de Estandar PAH’s (control)

Figura N° 81: Certificado de Estandar Surrugado

Figura N° 82: Certificado de Estandar Interno

Figura N° 83: Certificado de GCMS Tuning

## LISTA DE TABLAS

Tabla N° 1: Propiedades físicas y químicas de los 16 PAH's

Tabla N° 2: Profundidad del muestreo según el uso del suelo

Tabla N° 3: Recipientes, temperatura de preservación y tiempo de conservación de muestras ambientales para los análisis

Tabla N° 4: Compuestos de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Tabla N° 5: Cuadro de preparación de Curva de Calibración

Tabla N° 6: Resultados de las muestras en custom reports

Tabla N° 7: Resultados de las muestras en formato de excel.

Tabla N° 8: Evaluación de Linealidad

Tabla N° 9: Precisión de método

Tabla N° 10: Exactitud de método

Tabla N° 11: Reproducibilidad de CCV

Tabla N° 12: Resultados en zona de muestreo

Tabla N° 13: Porcentaje de abundancia de compuestos en la zona de investigación

Tabla N° 14: Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo

## I. INTRODUCCION

Un tema principal del análisis ambiental es buscar o controlar compuestos en muestras por encima de cierta concentración. Muchos de los métodos de cromatografía de gases utilizados en el análisis ambiental son para propósitos regulatorios; por lo tanto, es necesario monitorear números grandes y una variedad de compuestos con un mínimo esfuerzo y gasto. Los compuestos que están presentes en las muestras ambientales a menudo se desconocen a menos que los registros históricos estén disponibles para un conjunto de muestras.

La cromatografía de gases tiene la ventaja única de poder separar muchos compuestos con una sola inyección y ofrece una gran ventaja en este proceso. Un análisis cromatográfico comienza con una inyección rápida y desciende en la entrada de la columna, mientras está siendo transportado a través de la columna diferentes solutos interactúan con el interior de la columna y migran a con diferentes velocidades. Como resultado, cada soluto es retenido en la columna para diferentes tiempos, conocido como el tiempo de retención.

La cromatografía de gases ha estado en el centro de la estrategia de la EPA para el monitoreo de compuestos orgánicos. También ha tenido una gran influencia en los compuestos que están regulados y su límite regulatorio por Decretos Supremos que establecen niveles de concentración de los compuestos químicos, presentes en suelos en su condición de que no represente riesgo significativo para la salud de las personas ni para el ambiente. Los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo constituyen un referente obligatorio para el diseño y aplicación de los instrumentos de gestión ambiental. (Grob R. & Barry E. 2004).

La exploración de petróleo en la selva peruana para los pueblos indígenas de la Amazonía que viven en la cima de las reservas de petróleo provoca una deforestación masiva, se bombean toxinas peligrosas al medio ambiente. Para las compañías petroleras como para los gobiernos es tan vasto que los derechos humanos y la destrucción del medio ambiente son necesidades lamentables en el camino. (Benavides J., Quintero G., Guevara A., Jaimes D., Gutiérrez S. & Miranda J. (2006)

Sin embargo, los pueblos indígenas que residen en estas tierras ricas en petróleo ven contaminado lo que anteriormente eran zonas biodiversas, algunas de las áreas con mayor contaminación hoy en día, estos químicos continúan envenenando las vías fluviales y se filtran a los alrededores. (Benavides J., Quintero G., Guevara A., Jaimes D., Gutiérrez S. & Miranda J. (2006)

Uno de los principales son los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos que son contaminantes ambientales formados como resultado de una combustión incompleta, ante la presencia de PAH's en el ambiente es una preocupación creciente debido a su carcinogenicidad y mutagenicidad. Aunque las concentraciones permitidas están reguladas, el riesgo para la salud que supone la exposición de PAH's sugiere una necesidad continua de su control ante la exposición humana y efectos sobre la salud (agudos y crónicos) las concentraciones que son halladas están relacionadas principalmente con la zona de muestreo, ante una posible contaminación de la zona registrada consideremos que los PAH's tienen propiedades cancerígenas a lo cual se ha prestado poca atención a un programa de monitoreo más completo en el entorno. (Gelboin H. & TS'Ó P. (1981).

## **1.1 Descripción y formulación del problema**

### **1.1.1 Descripción del problema**

La cromatografía de gases ha estado en el centro de la estrategia de la EPA para el monitoreo de compuestos orgánicos en el medio ambiente desde principios hasta mediados de la década de 1970. También ha tenido una gran influencia en los compuestos que están regulados y su límite regulatorio durante este mismo período de tiempo, como el cambio desde columnas empacadas a capilares, se han incorporado, pero los cambios a EPA de los métodos han sido lentos debido a la burocracia y los temores de afectar negativamente el rendimiento del método. La cromatografía de gases desempeña un papel central para la determinación de muchos compuestos que son la preocupación ambiental. El acoplamiento de espectrometría de masas con cromatografía de gases ha proporcionado otra dimensión a los datos que permite la confirmación cualitativa de los analitos e identificación tentativa de los compuestos orgánicos desconocidos. (Kitson F., Larsen B. & McEwen C.,1996).

El oleoducto que traslada petróleo desde la Amazonía hasta el Pacífico registra diferentes casos del derrame de petrolero por las actividades de explotación siendo los más afectados los habitantes de las zonas aledañas a las estaciones petroleras en Loreto. La contaminación en una zona de derrame puede ser perjudicial por lo cual por medio de estudios ambientales se puede determinar la gravedad de la contaminación, la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en las comunidades ocasionaría diversos efectos y daños a la salud a corto y largo plazo.

### **1.1.2 Formulación del problema**

Desde la construcción del oleoducto norperuano en el año 1977 a la fecha se tuvieron diversos incidentes por contaminación en las zonas de departamentos de Loreto y Amazonas donde abarcan los tramos del oleoducto, en los últimos 10 años se han detectado más de 60 derrames ocurriendo de manera regular, estos vertidos se originan no solo por la rotura de oleoductos, sino también por las actividades derivadas de la explotación de los yacimientos, en los accidentes de camiones cisterna en las carreteras, averías en las barcazas que transportan hidrocarburos, en las terminales de carga, entre otros, ante ello se realizan estudios supervisados como entes como el Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA) que también supervisan, verifican y declaran zonas a una posible causa de la emergencia ambiental y el impacto generado, así como el plan de contingencia y las acciones de contención y limpieza de la zona afectada..

A través de estudios ambientales es posible detectar la presencia de compuestos que están presentes en los suelos, aguas y aire por los derrames y que a menudo se desconocen. Un tema principal del análisis ambiental es buscar o controlar compuestos en muestras por encima de cierta concentración. La cromatografía de gases con espectroscopia de masas tiene la ventaja única de poder separar e identificar muchos compuestos con una sola lectura de una muestra que es tomada en una zona afectada.

## 1.2 Antecedentes

La Tesis Del Aguila Lopez (2018) “Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAPs) en material particulado de la ciudad de Lima”, realizó un estudio sobre la contaminación atmosférica que afecta la calidad del aire por la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs o PAHs) en el aire y en el ambiente de Lima. Donde su fuente de contaminación proviene de las emisiones de los automóviles, esto es, el uso de combustibles fósiles. Las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases con espectrometría de masas, en las cuales se detectaron detectaron Criseno Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Indeno(1,2,3-cd)pireno y Benzo(g,h,i)perileno entre ellos el Benz(a)pireno, un compuesto cancerígeno. Los hallazgos dan confianza a la hipótesis que los compuestos han sido generados por la emision de automóviles en la ciudad.

La tesis de De la Cruz y Huaman (2002) “Formación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y del 3,4-Benzopireno en aceites comestibles alterados por recalentamiento”, presentaron un Trabajo de Investigación donde determinó la presencia de Hidrocarburos aromáticos policíclicos y del benzo(a)pireno en aceites comestibles partieron de muestras de aceites de los establecimientos como pollerías, chicharronerías del distrito de Lima Metropolitana. Donde consideraron puntos representativos, el estudio se realizó por espectrometría UV y Cromatografia de Capa fina obteniendo un valor de carbonilo y con el porcentaje de polímeros se halló la presencia de benzo(a)pireno mientras se tenga el aceite a elevadas temperaturas se desprende humo; el cual produce niveles de contaminación.

La tesis de Fernández (2018) “Nivel de concentración de petróleo en el sedimento y su relación con macroinvertebrados bentónicos en la bahía interior de Puno”, realizó un estudio sobre en dos épocas del año, lluviosa y seca, donde determino la concentración de hidrocarburos totales de petróleo en el sedimento, la técnica utilizada fue mediante el método de extracción de Soxhelt, obteniendo datos concentraciones de hidrocarburos totales con la estación más lluviosa y más seca. Llegando a determinar la contaminación de las aguas.

Rivera y Escudero (2019) Biorremediación frente al derrame de Hidrocarburos en la Amazonia peruana, realizaron una investigación sobre los derrames petroleros y su creciente a partir de la aparición de empresas dedicadas a la extracción de hidrocarburo, por tal se enfocan a la realización de un estudio sobre la biorremediación para la mejora del ambiente, considerando técnicas aplicables a la zona de la región peruana.

Benavides, Quintero, Guevara, Jaimes, Gutiérrez, García (2005) “Bioremediación de suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo”, realizaron un estudio sobre el manejo inadecuado de los materiales y residuos del transporte del crudo generando problema de contaminación de suelos, aire y agua. Para este tipo de contaminación proponen realizar la planteando como una alternativa a la problemática.

La tesis de Callupe (2018) “Determinación de la toxicidad en Suelos contaminados por Hidrocarburos mediante bioensayos con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.), cebolla (*Allium cepa* L.) y rabanito (*Raphanus sativus* L.)”, estudia los contaminantes en los suelos a través de la toxicidad del agua que es usada para el regadío según su estudio algunas plantas son más sensibles que otras por ello propuso tres especies de

vegetales para medir la resistencia en el suelo contaminado con hidrocarburos por un regadío de agua contaminada, dando como resultado que la lechuga se contaminó a una concentración mayor que la cebolla y el rabanito.

La tesis de Loayza (2016) “Tratamiento químico del petróleo crudo que se transporta a través del Oleoducto Norperuano”, presenta una alternativa de tratamiento químico por sustancias demulsificantes que fueron aplicadas al petróleo crudo de la Estación 11 del Oleoducto Norperuano, sabiendo el comportamiento del petróleo crudo sobre aguas y sedimentos. Se planteó que las sustancias demulsificantes minimizan la evaporación del petróleo.

### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Objetivo General.**

- Determinar Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos de suelos del Distrito de Manseriche Región Loreto por Cromatografía de Gases.

#### **1.3.2 Objetivos Específicos.**

- Implementar un método cromatográfico para el análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH's) considerando como controles de calidad (límites de detección, límites de cuantificación, reproducibilidad, precisión y exactitud).
- Determinación de compuestos y concentraciones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en la zona del Distrito de Manseriche Región Loreto.

#### **1.4 Justificación.**

El impacto de contaminación a nivel ambiental en la Amazonia peruana ha conllevado a la búsqueda de diversos factores responsables del daño de tal contaminación, siendo uno de ellos la extracción de petróleo. Causando problemas de índole productivo, legales y administrativos a la comunidad nativa de Nueva Alegría del Distrito de Manseriche, así como un grado de dificultad y del enorme costo de la remediación de sus suelos, agua y atmósfera identificados por los monitores ambientales. Por otro lado, queda pendiente esclarecer la responsabilidad de la declarada emergencia ambiental.

Tras la investigación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en los suelos es importante evaluar los resultados de no solo una contaminación ambiental sino también el deterioro progresivo de la calidad del medio ambiente sobre efectos de la salud pública. Por tal motivo es necesario realizar el proceso de análisis y la cuantificación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos para evidenciar los resultados.

## II. MARCO TEORICO

### 2.1 Bases teóricas sobre el tema de investigación

La extracción de petróleo es responsable de la deforestación, degradación y devastación ambiental de las tierras en todo el mundo. El proceso de extracción de petróleo provoca la liberación de subproductos de perforación tóxicos en los ríos locales, mientras que las tuberías rotas y las fugas provocan un derrame persistente de petróleo. Además, la construcción de caminos para acceder a sitios remotos de petróleo abre tierras remotas para colonos y desarrolladores de tierras.

Algunos de los depósitos de petróleo y gas más prometedores del mundo se encuentran en lo profundo de las selvas tropicales, especialmente en la Amazonía occidental. Los derrames de petróleo ya sean resultado de actividades que se realicen en pozos petroleros, en plataformas marinas o en petroleros que transporten petróleo, pueden tener un impacto devastador a largo plazo en el medio ambiente. Afecta todo, desde la tierra, las fuentes de agua, la biodiversidad hasta los humanos asentados junto a las áreas donde ocurrió el derrame.

En la selva del Amazonas, al igual que en otros ecosistemas, los derrames de petróleo pueden tener graves consecuencias. Dado que muchos ríos amazónicos están interconectados, los derrames de petróleo en una parte del río pueden impactar áreas más allá del área de ocurrencia.

En el caso del suelo, los hidrocarburos impiden el intercambio gaseoso con la atmósfera, iniciando una serie de procesos fisicoquímicos simultáneos, como evaporación y penetración que, dependiendo del tipo de hidrocarburo, temperatura,

humedad, textura del suelo y cantidad vertida pueden ser procesos más o menos lentos lo que ocasiona una mayor toxicidad. Además de tener una moderada, alta o extrema salinidad, lo que dificulta su tratamiento, debido a que altos gradientes de salinidad pueden destruir la estructura terciaria de las proteínas, desnaturalizar enzimas y deshidratar células, lo cual es letal para muchos microorganismos usados para el tratamiento de aguas y suelos contaminados (Benavides J., Quintero G., Guevara A., Jaimes D., Gutiérrez S. & Miranda J., 2016).

En el agua, al llegar a esta, la mancha generada por los hidrocarburos vertidos flota por diferencia de densidades impidiendo la entrada de luz y el intercambio gaseoso, dando comienzo a la solubilización de compuestos hidrosolubles y a la afección de diferentes poblaciones. Diferentes estudios han determinado el efecto de la contaminación con hidrocarburos en la germinación y crecimiento vegetativo de diferentes especies de pastos sometidos a diferentes concentraciones de hidrocarburo, concluyendo que hay una inhibición en la germinación del trébol común y un marcado retraso en el crecimiento de todas las plantas evaluadas. Así mismo, otros estudios evaluaron el efecto de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH's) en ecosistemas forestales y plantas madereras, demostrando un efecto de necrosis foliar y reportando que aproximadamente 3200 hectáreas son afectadas por los derrames y el 90% de estos son pantanos o zonas inundables aledañas a plantas con tuberías corroídas, al igual que se emplean pozos sin crudo para almacenamiento de los cuales un 30% están contaminados con desechos aceitosos. Sin embargo, lo que complica la problemática actual de los sitios contaminados con hidrocarburos, es que, hasta hace pocos años, prácticamente no existía una conciencia del grado de dificultad y del enorme costo de la remediación

de suelos, cuerpos de agua y atmosfera contaminados, lo que representa hoy para la sociedad un gran costo económico. Dicha contaminación está ocasionando el deterioro progresivo de la calidad del medio ambiente y genera una amenaza real a la salud pública, así como la extinción de gran cantidad de especies vegetales y animales (Frank W. (2003).

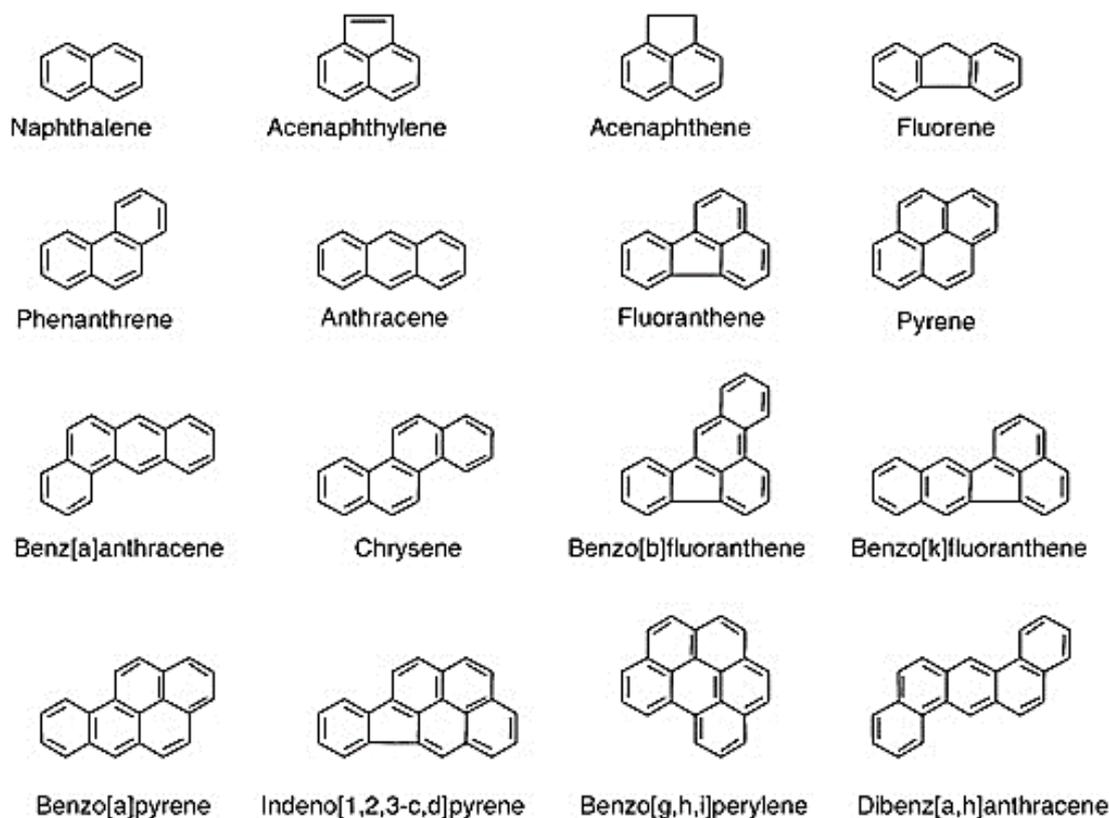
## **2.2 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH's)**

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH's) a veces se denominan hidrocarburos aromáticos polinucleares (ANP), compuestos aromáticos de anillo condensado o compuestos aromáticos de anillo fusionado. Son una clase de compuestos orgánicos que consisten en dos o más anillos aromáticos fusionados.

### **2.2.1 Clasificación.**

Los PAH's son contaminantes naturales del aire, el agua y el suelo. Los depósitos de petróleo crudo están compuestos por dos o más anillos aromáticos fusionados. Son una clase de compuestos multifásicos que se liberan en el medio ambiente de forma natural y por medios antropogénicos. Los PAH's son una de las clases más importantes de compuestos orgánicos que han causado una creciente preocupación con respecto a sus efectos dañinos para los seres humanos y otros organismos vivos.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha enumerado un total de 16 PAH's como contaminantes tóxicos. Son de naturaleza altamente hidrófoba y tienden a adsorberse en la superficie del suelo (o sedimentos en un ambiente marino) (Method 8270D, 2014).



*Figura N° 1: Estructura molecular de los 16 PAH's considerados contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA).*

### 2.2.2 Propiedades físicas y químicas.

La generación por procesos de combustión requiere una comprensión detallada de las vías de reacción química responsables de su formación mediante reacciones con especies estables y radicales, incluidos los aromáticos de un solo anillo, han permitido obtener una visión más profunda de los procesos químicos correspondientes. La modelización cinética detallada de sistemas de combustión bien definidos, también se requiere datos confiables de propiedades termodinámicas y cinéticas (McNair H. & Miller J., 2009).

Tabla N° 1

*Propiedades físicas y químicas de los 16 PAH's*

Compuestos	MW = peso molecular (g / mol)	Cwsat = solubilidad acuosa (mg / L)	p* = presión de vapor (mm Hg)	Kow = coeficiente de reparto octanol- agua	Koc = coeficiente de reparto de carbono orgánico	TEF = factor de equivalencia tóxica	PLHS = Lista de prioridades de sustancias peligrosas
Naftaleno	128.1	31	$1.8 \times 10^{-2}$	3.37		-	80
Acenaftileno	152.1	16.1	$2.9 \times 10^{-2}$	4	3.4	-	343
Acenafteno	154.2	3.8	$1.6 \times 10^{-3}$	3.92	3.65	-	168
Fluoreno	166.2	1.9	$7.1 \times 10^{-4}$	4.18	3.86	-	300
Fenantreno	178.2	1.1	$9.6 \times 10^{-4}$	4.57	4.15	-	248
Antraceno	178.2	0.045	$1.7 \times 10^{-5}$	4.54	4.15	-	306
Fluoranteno	202.3	0.26	$5.0 \times 10^{-6}$	5.22	4.58	-	138
Pireno	202.3	0.132	$2.5 \times 10^{-6}$	5.18	4.58	-	255
Benzo (a) Antraceno	228.3	0.011	$2.2 \times 10^{-8}$	5.91	6.14	0.1	38
Criseno	228.3	0.002	$6.3 \times 10^{-9}$	5.65	5.3	0.001	141
Benzo (b) Fluoranteno	252.3	0.0015	$5.0 \times 10^{-7}$	5.8	5.74	0.1	10
Benzo (k) Fluoranteno	252.3	0.0008	$5.1 \times 10^{-7}$	6	5.74	0.01	61
Benzo (a) Pireno	252.3	0.0038	$5.6 \times 10^{-9}$	6.04	6.74	1	8
Indeno (1,2,3-cd) Pireno	276.3	0.062	$1.0 \times 10^{-10}$	7.66	6.2	0.1	174
Dibenzo (a,h) Antraceno	278.4	0.0006	$1.0 \times 10^{-10}$	6.75	6.2	1	15
Benzo (g,h,i) Perileno	276.3	0.0003	$1.0 \times 10^{-10}$	6.5	6.52	-	321

### **2.2.3 Formación de PAH's en el ambiente.**

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos que se encuentran más comúnmente en el ambiente contienen dos (naftaleno) a siete (coroneno) anillos de benceno fusionados, aunque también se encuentran PAHs con un mayor número de anillos. Las fuentes naturales de PAH's petrogénicos surgen de las filtraciones de petróleo y la erosión de las rocas petrolíferas, mientras que las fuentes naturales de PAH's por combustión o pirolisis incluyen PAH's por combustión incompleta de madera y biomasa a través de incendios forestales y de pasto. Los aportes de PAH's antropogénicos (contaminación) relacionados pueden dar como resultado compuestos de PAH's, pero no idénticos, similares a los de PAH's con los de origen natural. Los aportes antropogénicos de PAH's surgen de la liberación en el medio ambiente de PAH's petrogénicos a través de derrames de petróleo agudos accidentales y de insumos crónicos no puntuales y puntuales, tales como escorrentía urbana (aguas pluviales) y descargas de aviones de tratamiento de residuos municipales (Gelboin H. & TS'OP., 1981).

### **2.2.4 Toxicidad y efectos en la salud.**

Los PAH's pueden entrar al cuerpo a través de los pulmones si usted respira aire que los contiene (generalmente se encuentran adheridos a las partículas o al polvo). El humo del cigarrillo, de la madera, del carbón y el humo proveniente de muchos lugares industriales pueden contener PAH's. Las personas que viven cerca de sitios de desechos peligrosos también pueden estar expuestas por respirar aire que contiene PAH's. Sin embargo, no se sabe qué tan rápida o completamente absorben los pulmones los PAH's. Tomar agua e ingerir alimentos, tierra o partículas de polvo que contienen PAH's son otras de las rutas por las cuales estas sustancias químicas

entran al cuerpo, pero generalmente la absorción es lenta cuando se ingieren los PAH's. En condiciones normales de exposición ambiental, los PAH's podrían llegar a entrar a través de la piel si usted entra en contacto con partículas de suelo que contienen altos niveles de PAH's (esto podría presentarse cerca de sitios de desechos peligrosos). La rapidez con la cual entran los PAH's al cuerpo mediante el consumo, la bebida o el contacto con la piel puede ser influenciada por la presencia de otros compuestos a los cuales usted puede estar expuesto al mismo tiempo que a los PAH's. Los tejidos del cuerpo transforman los PAH's en muchas sustancias diferentes. Algunas de estas sustancias son más dañinas y algunas de ellas menos dañinas que los PAH's originales (Gelboin H. & TS'OP., 1981).

### **2.3 Muestreo Ambiental**

El muestreo es la actividad por la que se toman muestras representativas que permiten caracterizar el suelo en estudio, en tanto que la muestra puede ser definida como una parte representativa que presenta las mismas características o propiedades del material que se está estudiando y las muestras que serán enviadas al laboratorio. La técnica del muestreo a aplicar depende, entre otros, del objetivo del estudio, de las condiciones edáficas, meteorológicas, geológicas e hidrogeológicas en el sitio, la profundidad y accesibilidad de la contaminación en estudio y de los requerimientos analíticos acerca de la cantidad y calidad de las muestras.

Los equipos, las herramientas y los instrumentos a usarse en el muestreo estarán en función del tipo de contaminante (volátil, semivolátil, no volátil) que se presuma en el sitio, en el caso de contaminantes orgánicos, los instrumentos de muestreo y los envases o contenedores para la conservación de la muestra no deberán contener

sustancias químicas que puedan producir interferencias al momento de realizar las pruebas analíticas (Ministerio del Ambiente, 2014).

### 2.3.1 Muestreo Superficial.

Para la toma de muestras superficiales (hasta una profundidad de aproximadamente un metro) se pueden aplicar sondeos manuales. Este sistema es relativamente fácil, rápido de usar y de bajo costo, siendo poca la cantidad de suelo que se puede extraer con esta técnica será necesario obtener muestras compuestas de varios sondeos. Otras técnicas alternativas para la toma de muestras superficiales pueden ser hoyos o zanjas. En este tipo de muestras es permisible tomar muestras compuestas. La toma de muestras superficiales no es aplicable para la determinación de sustancias orgánica volátiles. El espesor de las capas con respecto al uso del suelo se indica en la *Tabla N° 2*. El número mínimo de muestras (compuestas) se desprende del área a estudiar.

Tabla N° 2

*Profundidad del muestreo según el uso del suelo*

USOS DEL SUELO	PROFUNDIDAD DEL MUESTREO (CAPAS)
Suelo Agrícola.	0 – 30 cm (1) 30 – 60 cm
Suelo Residencial/Parques.	0 – 10 cm (2) 10 – 30 cm (3)
Suelo Comercial/Industrial/Extractivo	0 – 10 cm (2)

- 1) Profundidad de aradura
- 2) Capa de contacto oral o dermal de contaminantes
- 3) Profundidad máxima alcanzable por niños

De acuerdo con los parámetros a analizar se seleccionará el material del instrumento muestreador, recomendándose el uso de acero inoxidable o plástico, evitando el empleo de elementos cromados, pintados o con otro tratamiento de superficie. Limpie cuidadosamente el área a muestrear de cualquier desecho o escombros superficial (ramas, piedras, residuos, etc.). Cuando éste es abundante se aconseja quitar los primeros cm en un área de 15 cm de radio (Ministerio del Ambiente, 2014).

### **2.3.2 Manejo de muestras.**

Las características del recipiente deben ser compatibles con el material del suelo y los agentes contaminantes en estudio a muestrear *ver Tabla N°3*, deben ser resistentes a la ruptura y evitar reacciones químicas con la muestra y/o pérdidas por evaporación.

Debe evitarse en lo posible el uso de agentes químicos para conservar muestras de suelo, salvo que las metodologías lo estipulen. Para su conservación es conveniente mantenerlas en lugares frescos (4 a 6 °C), aplicables en contaminantes orgánicos. El volumen del contenedor debe ser aproximadamente el mismo de la muestra, a fin de minimizar el espacio vacío.

Cuando se trate de COV's o elementos volátiles, no es recomendable la toma de muestras de suelos por trasvase debido a las pérdidas y subestimaciones a las que estas últimas conducen, esto es aún más importante y válido si se pretende realizar una evaluación de riesgos del sitio (Ministerio del Ambiente, 2014).

Tabla N° 3

*Recipientes, temperatura de preservación y tiempo de conservación de muestras ambientales para los análisis*

Parámetro	Tipo de recipiente	Temperatura de preservación	Tiempo máximo de conservación
Compuestos Orgánicos Volátiles COV's	Frasco de vidrio boca ancha, con tapa y sello de teflón	4° C	14 días
BTEX			
Hidrocarburos Fracción Ligera			
Hidrocarburos Fracción Media			
Hidrocarburos Fracción Pesada			
Compuestos Orgánicos Semivolátiles COSV's y Plaguicidas			
Metales Pesados y Metaloides	Bolsas de polietileno densa	Sin restricciones	Sin restricciones
Mercurio (Hg)	Frasco de vidrio con tapa de teflón que asegure la integridad de las muestras hasta su análisis	4°C	14 días
PCB	Viales de vidrio con cierre de Teflón	4°C	14 días
PAH	Viales de vidrio con cierre de Teflón	4°C	14 días

#### 2.4 Análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH's) en suelos la Environmental Protection Agency (EPA), sugiere el método EPA 8270D y EPA 3546 para la extracción de compuestos en los suelos.

Este método se utiliza para determinar la concentración de semivolátiles orgánicos, compuestos en extractos preparados a partir de diversos tipos de matrices de residuos sólidos como suelos, sedimentos y muestras de agua. La inyección

directa de una muestra puede usarse en aplicaciones limitadas según el tipo de compuestos que fueran a estudiar (Method 8270D, 2014).

Los siguientes analitos han sido determinados por este método, se detalla a continuación:

Tabla N° 4

*Compuestos de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos*

<b>ANALITOS Y/O COMPUESTOS</b>	<b>N° CAS NUMBER</b>
<b>Acenafteno</b>	83-32-9
<b>Acenaftileno</b>	208-96-8
<b>Antraceno</b>	120-12-7
<b>Benzo(a)antraceno</b>	56-55-3
<b>Benzo(a)pireno</b>	50-32-8
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	205-99-2
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	207-08-9
<b>Benzo[ghi]perileno</b>	191-24-2
<b>Criseno</b>	218-01-9
<b>Dibenzo[a,h]antraceno</b>	53-70-3
<b>Fenantreno</b>	85-01-8
<b>Fluoranteno</b>	206-44-0
<b>Fluoreno</b>	86-73-7
<b>Indeno[1,2,3-c,d]pireno</b>	193-39-5
<b>Naftaleno</b>	91-20-3
<b>Pireno</b>	129-00-0

*CAS es una identificación numérica única para compuestos químicos, polímeros, secuencias biológicas, preparados y aleaciones. Llamado también CAS RN (en inglés CAS registry number). CAS es el acrónimo de Chemical Abstracts Service, una división de la Sociedad Americana de Química, que asigna estos identificadores a cada compuesto químico que ha sido descrito en la literatura.*

## 2.5 Cromatografía de Gases

La cromatografía comenzó a finales de siglo cuando Ramsey separó mezclas de gases y vapores en adsorbentes como el carbón y Michael Tswett pigmentos vegetales separados por cromatografía líquida. Tswett es acreditado como el "padre de la cromatografía" principalmente porque él acuñó el término cromatografía (que literalmente significa escritura a color) y describe científicamente el proceso. Su artículo ha sido traducido al inglés y republicado por su importancia para el campo. Hoy por supuesto, la mayoría de los análisis cromatográficos se realizan en materiales que no están coloreados.

La cromatografía de gases es una forma de cromatografía en la que un gas es la fase móvil. El importante trabajo realizado fue publicado por primera vez en 1952 cuando Martin y su compañero de trabajo James actuaron sobre una sugerencia hecha hace 11 años anteriormente por el propio Martin en un documento ganador de premios Nobel sobre la partición cromatografía. Rápidamente se descubrió que GC era simple, rápido y aplicable a la separación de muchos materiales volátiles, especialmente petroquímicos, para los cuales la destilación era el método preferido de separación en ese momento hora. Las teorías que describen el proceso se probaron fácilmente y condujeron a más teorías avanzadas. Simultáneamente, la demanda de instrumentos dio lugar a una nueva industria que respondió rápidamente desarrollando nuevos cromatógrafos de gases con capacidades mejoradas.

La cromatografía es un método de separación en el que los componentes de una partición de muestra entre dos fases: una de estas es la fase estacionaria y la otra

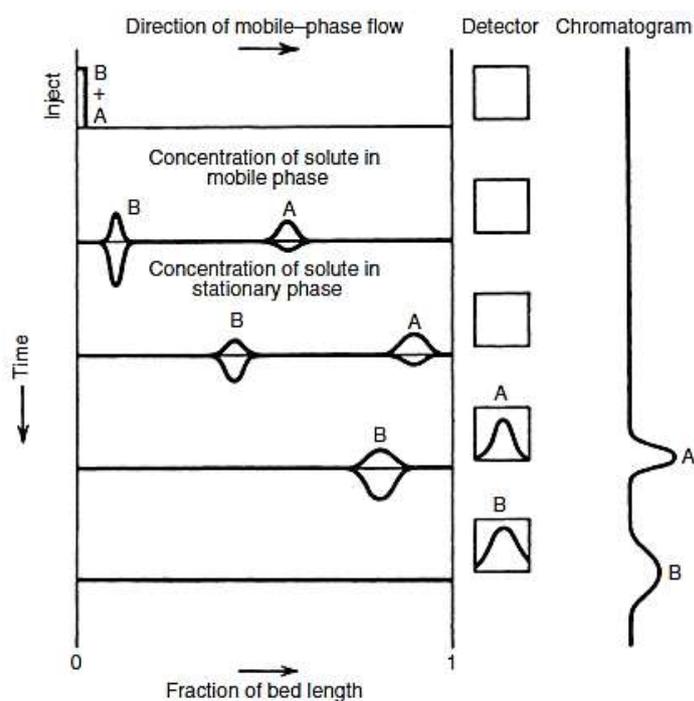
una fase móvil, el proceso describe que la muestra se vaporiza y es transportada por el gas (fase móvil) a través de la columna (fase estacionaria). En la fase estacionaria se equilibra la muestra y en función de sus solubilidades a la temperatura dada da comienzo se inicia la presencia de los componentes de la muestra (llamados solutos o analitos) separados el uno del otro basado en sus presiones de vapor relativa y afinidades.

Este tipo de proceso cromatográfico se llama elución. Las definiciones oficiales de la Unión Internacional de Puros y Aplicados Química (IUPAC) son: La cromatografía es un método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, uno de los cuales es estacionario (fase estacionaria) mientras que el otro (la fase móvil) se mueve en una dirección definida. La cromatografía de elución es un procedimiento en el que la fase móvil se pasa continuamente a través o a lo largo de la columna y la muestra se introduce en el sistema (Kitson F., Larsen B. & McEwen C., 1996).

## **2.6 Proceso Cromatográfico**

En una representación esquemática del proceso cromatográfico, las líneas horizontales representan a la columna; cada línea es como momento diferente (aumentando en el tiempo de arriba hacia abajo). En el primero, la muestra compuesta por los componentes A y B, se introduce en la columna en una zona estrecha. Luego se lleva a través de la columna (desde la izquierda a la derecha) por la fase móvil.

Cada componente se divide entre las dos fases, como se muestra en las distribuciones o picos de arriba y abajo de la línea. Los picos sobre la línea representan la cantidad de un componente particular en la fase móvil y los picos a continuación de la línea representan la cantidad en la fase estacionaria. El componente A tiene una mayor distribución en la fase móvil y como consecuencia se lleva por la columna más rápido que el componente B, que pasa más tiempo en la fase estacionaria. Por lo tanto, la separación de A a B ocurre cuando viajan a través de la columna *Figura N° 2*. Tenga en cuenta que la imagen muestra cómo se ensancha un pico cromatográfico individual o se amplía a medida que pasa por el proceso cromatográfico. La extensión exacta de este ensanchamiento, que resulta de los procesos cinéticos en el trabajo durante cromatografía (Blumberg L., 2010).



*Figura N° 2: Representación esquemática del proceso cromatográfico.*

Finalmente, los componentes salen de la columna y pasan a través del detector, a señal de salida del detector da lugar a un cromatograma.

## 2.7 Ventajas y Desventajas

Ventajas de la cromatografía de gases:

- Análisis rápido, generalmente minutos
- Eficaz, proporcionando alta resolución
- Sensible, detecta fácilmente ppm y, a menudo, ppb
- No destructivo, haciendo posible el acoplamiento en línea; por ejemplo, a la masa espectrómetro
- Requiere muestras pequeñas, típicamente  $\mu$  L
- Fiable y relativamente simple
- Barato

Los investigadores siempre han estado interesados en los análisis rápidos y un cromatógrafo ha sido el más rápido de todos con la instrumentación comercial actual que permite el análisis en minutos.

Debido a que cromatógrafo es excelente para el análisis cuantitativo, ha encontrado un amplio uso para muchas aplicaciones diferentes. Los detectores sensibles y cuantitativos proporcionan un rápido análisis preciso a un costo relativamente bajo (Agilent Technologies, 2015)

Desventajas de la cromatografía de gases:

- No es adecuado para muestras térmicamente lábiles
- Bastante difícil para muestras preparativas grandes
- Requiere la espectroscopia generalmente espectroscopia de masas, para la confirmación de la identidad del pico encontrado

## **2.8 Visión General del Instrumento**

La instrumentación en cromatografía de gases ha evolucionado continuamente desde la introducción de los primeros sistemas comerciales en 1954. Los componentes básicos de un sistema cromatográfico de gases típico y moderno se analizan individualmente. En resumen, un Cromatógrafo de gases funciona de la siguiente manera. Un gas portador inerte (como el helio) fluye continuamente desde un cilindro de gas grande a través del puerto de inyección, la columna y el detector (Agilent Technologies, 2015)

### **2.8.1 Gas Carrier.**

El objetivo principal del gas portador es llevar la muestra a través de la columna el gas inerte y no interactúe químicamente con la muestra. Un segundo propósito es proporcionar una matriz adecuada para el detector y medir los componentes de muestra.

### **2.8.2 Pureza.**

Es importante que el gas portador sea de alta pureza debido a impurezas tales como el oxígeno y el agua puede atacar químicamente a la columna y destruirlo. Las columnas de poliéster, poliglicol y poliamida son particularmente susceptibles.

Las cantidades de traza de agua también pueden desorber otros contaminantes de la columna y produce un fondo de alto detector o incluso "picos fantasmas". "La traza de hidrocarburos en el gas portador causan que la mayoría de los detectores de ionización limitan su detectabilidad". Una forma de obtener gas portador de alta pureza es comprar cilindros de gas de alta pureza.

### **2.8.3 Control y Medición de Flujo.**

La medición y el control del flujo de gas portador son esencial para la eficiencia de la columna y para el análisis cualitativo. La eficiencia de la columna depende de la velocidad de gas lineal adecuada que se puede determinar fácilmente cambiando el flujo. El óptimo valor para una columna dada debe determinarse experimentalmente.

Para el análisis cualitativo, es esencial contar con una constante y reproducible velocidad de flujo para que los tiempos de retención puedan reproducirse. La comparación de la retención a veces es la técnica más rápida y fácil para la identificación del compuesto. Mantener en cuenta que dos o más compuestos pueden tener el mismo tiempo de retención, pero ningún compuesto puede tener dos tiempos de retención diferentes. Por lo tanto, los tiempos de retención son característicos de un soluto, pero no únicos. Obviamente, un buen control del flujo es esencial para este método de identificación (Kitson F., Larsen B. & McEwen C., 1996).

#### 2.8.4 Uso de jeringa.

Al llenar una jeringa de microlitro con líquido, es deseable excluir todo el aire inicialmente. Esto se puede lograr sacando líquido repetidamente en la jeringa y rápidamente lo expulsa el líquido. Los líquidos viscosos deben expulsarse lentamente; la expulsión muy rápida de un líquido viscoso podría dividir la jeringa. Si es demasiado viscoso, la muestra se puede diluir con un solvente apropiado.

Para verificar el buen funcionamiento de la jeringa se debe sostener la jeringa verticalmente con la aguja apuntando hacia arriba para que el aire aún en la jeringa vaya a la parte superior del barril. Presione el émbolo hasta que lea el valor deseado; el exceso de aire debería haber sido expulsado. Limpie la aguja con un pañuelo de papel e inyecte un poco de aire en la jeringa, ahora que el volumen exacto de líquido haya sido medido servirá para dos propósitos: primero, a menudo dará un pico en el cromatograma, que se puede usar para medir, el aire y evitar que cualquier líquido se pierda si el émbolo es empujado accidentalmente. Para inyectar use una mano para guiar la aguja dentro del tabique y la otra para proporcionar fuerza para perforar el tabique y también para evitar que el émbolo salga volando por la presión en el cromatógrafo. El último punto es importante cuando se inyectan grandes volúmenes (por ejemplo, muestras de gas) o cuando la presión de entrada es extremadamente alta en estas condiciones, si no se tiene cuidado, el émbolo saldrá de la jeringa.

La aguja atraviesa rápidamente a través de la septa y en el puerto de inyección presiona el émbolo y espere uno o dos segundos, luego retira la aguja (manteniendo el émbolo presionado) tan rápido y suavemente como sea posible. Tenga en cuenta que los procedimientos alternativos se utilizan a menudo con columnas tubulares

abiertas. La mayoría de los puertos de inyección se calientan y puede quemarse fácilmente, entre muestras la jeringa procede a limpiarse. Cuando hay líquidos con un alto punto de ebullición debe lavarse con un solvente volátil como diclorometano o acetona. Esto se puede hacer tirando repetidamente del líquido de lavado en la jeringa y expulsarlo. Finalmente, se retira el émbolo y la jeringa limpiando el émbolo con un pañuelo de papel y vuelva a insertarlo (McNair H. & Miller J., 2009).

#### **2.8.5 Autosamplers.**

Las muestras se pueden inyectar automáticamente con dispositivos mecánicos que a menudo es colocado sobre los cromatógrafos de gases. Estos muestreadores automáticos imitan al humano en el proceso de inyección que se acaba de describir con jeringas. Después de humedecer con solvente, extraer la muestra requerida varias veces de un vial sellado y luego inyectar un volumen fijo en la entrada del cromatógrafo. Los muestreadores automáticos consisten en una bandeja que contiene una gran cantidad de muestras, patrones y solventes de lavado, todos que se rotan en su posición debajo de la jeringa según sea necesario (McNair H. & Miller J., 2009).

#### **2.8.6 Columnas.**

La columna en sí misma está hecha usualmente de acero inoxidable y está empaquetada herméticamente con fase estacionaria sobre un soporte sólido inerte de tierra de diatomeas recubierto con una película delgada de líquido. Las columnas de vidrio son más inertes, y se usan a menudo para detectar muestras de plaguicidas y biomédicas que podrían reaccionar con más tubo de acero inoxidable activo.

Las columnas empaquetadas son fáciles de hacer y fáciles de usar. Una gran variedad de líquido fases está disponible. Debido a que las columnas están fuertemente empaquetadas con partículas pequeñas, longitudes de más de 20 metros. Las columnas capilares son columnas cromatográficas simples, que no están rellenas con material de embalaje. En cambio, una delgada película de fase líquida recubre la pared interior del tubo de sílice fundida de 0,25mm. Tales columnas se llaman propiamente "pared tubular recubierto". Como el tubo está abierto, es la resistencia al flujo es muy baja; por lo tanto, longitudes largas, hasta 100m, son posibles. Estas longitudes largas permiten separaciones muy eficientes de mezclas de muestras complejas. Las columnas capilares de sílice fundida son las más inertes (McNair H. & Miller J., 2009).

### **2.8.7 Zonas de Temperatura.**

La columna está termostaticada para que se produzca una buena separación de forma razonable a la cantidad de tiempo. A menudo es necesario mantener la columna a un ancho variedad de temperaturas, desde ambiente a 360 ° C. El control de la temperatura es una de las formas más fáciles y efectivas de influir en la separación.

La columna está fijada entre un puerto de inyección y un detector, calentados por lo que parece apropiado discutir los niveles de temperatura a los cuales estos componentes son operados: Inyección - Temperatura del puerto. El puerto de inyección debe estar lo suficientemente caliente como para vaporizar la muestra rápidamente de modo que no hay pérdida en la eficiencia como resultado de la técnica de inyección. Por otra parte, la temperatura del puerto de inyección debe ser

lo suficientemente baja, para que la descomposición térmica evita la reorganización química (McNair H. & Miller J., 2009).

### **2.8.8 Temperatura de la columna.**

La temperatura de la columna debe ser lo suficientemente alta para que los componentes de la muestra al atravesarlo a una velocidad razonable. No necesita ser más alto que el punto de ebullición de la muestra; de hecho, es generalmente preferible si la temperatura de la columna es considerablemente inferior al punto de ebullición. Si eso parece ilógico, recuerde que la columna funciona a una temperatura donde la muestra está en el estado de vapor no necesita estar en el estado de gas. Una temperatura más baja significa tiempos de análisis más largos, pero mejor resolución: Isotermo vs. Temperatura programada.

La temperatura programada se refiere a un aumento lineal de la temperatura con el tiempo en la columna. La programación de la temperatura es muy útil para ampliar mezclas de muestra en ebullición y es muy popular (McNair H. & Miller J., 2009).

### **2.8.9 Temperatura del detector.**

La temperatura del detector depende del tipo de detector empleado. Como una regla general, sin embargo, el detector y sus conexiones desde la salida de la columna debe estar lo suficientemente caliente como para evitar la condensación de la muestra y/o fase líquida. Si la temperatura es demasiado baja y se produce una condensación, se amplía el pico e incluso la pérdida total de picos es posible. La temperatura del detector de conductividad térmica debe controlarse a  $\pm 0.1$  °C para

dar más estabilidad de la línea base y la detección máxima (Kitson F., Larsen B. & McEwen C., 1996).

La ionización de los detectores no tiene un estricto requisito; su temperatura debe ser mantenido lo suficientemente alto para evitar la condensación de las muestras y también del agua o subproductos formados en el proceso de ionización. Un mínimo razonable para la temperatura de un detector masas es 230 ° C.

#### **2.8.10 Detector selectivo de masas (MSD).**

Los espectrómetros de masas pueden usarse como detectores de un cromatógrafo, pero necesitan tener características compatibles y estar adecuadamente acoplado al cromatógrafo. Algunos se les conoce como detectores selectivos de masa (MSD), lo que indica que se consideran detectores de cromatógrafo selectivo, pero la técnica combinada también puede ser llamado GC MSD, que indica el acoplamiento de dos instrumentos analíticos (Kitson F., Larsen B. & McEwen C., 1996).

### **2.9 Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas (GC MSD)**

El GC MSD es el acrónimo común para la técnica en la que un Cromatógrafo de gases está directamente acoplado a un espectrómetro de masas de mesa. Hoy los sistemas GC MSD son una parte esencial de la mayoría de los laboratorios analíticos. Desempeñan un papel importante en todos los aspectos ambientales, alimentos, petróleo, petroquímica y laboratorios químicos.

También juegan un menor pero importante papel en la industria farmacéutica en la medición de la calidad de la materia prima y solventes residuales en productos finales y equipos de fabricación. La cromatografía es la principal técnica analítica para la separación de compuestos volátiles, combina velocidad de análisis con una alta resolución, facilidad de operación, excelentes resultados cuantitativos y costos moderados.

Los tiempos de retención están relacionados con los coeficientes de si bien son característicos de un sistema bien definido, no son únicos. Los datos del GC solo no pueden usarse para identificar picos.

La espectroscopia de masas, por otro lado, es una de las más ricas en detectar información. Requiere solo microgramos de muestra, pero proporciona datos para ambos: (a) la identificación cualitativa de compuestos desconocidos (estructura, elementos composición y peso molecular) y (b) su cuantificación. Además, se acopla fácilmente a un sistema GC debido a su pequeño tamaño, a menudo se lo denomina como Cromatógrafo de Masas de mesa *ver Figura N° 3*.

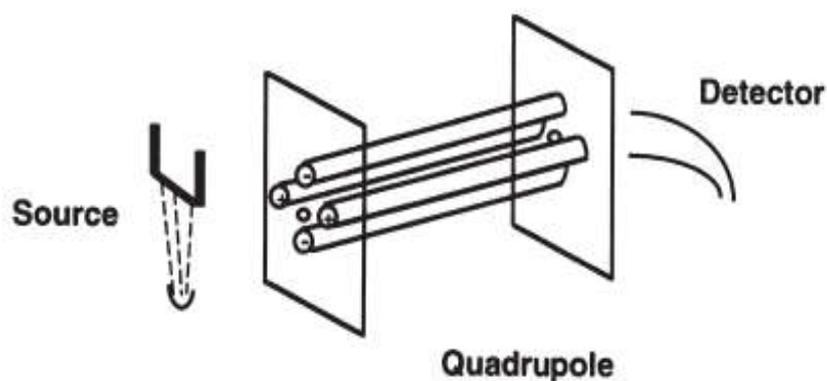
La mayoría de los sistemas de GC MSD de mesa utilizan una única plataforma cuadrupolo, trampa de iones o analizador de masas de tiempo de vuelo. Debido a la complejidad de la adquisición de datos y el control de instrumentos sistemáticos, los sistemas GC MSD requieren una computadora personal para operar el sistema y recoge los datos. El sistema de datos permite la operación desatendida del GC, así como el MSD y el sistema de datos y también permite que los datos adquiridos sean en comparación con las bibliotecas de espectros de masas para la identificación de

picos. Mejorar la velocidad, capacidad y flexibilidad GC MSD es razón principal por la cual son tan populares en la mayoría de los laboratorios analíticos orgánicos.



*Figura N° 3: Cromatógrafo MSD de mesa*

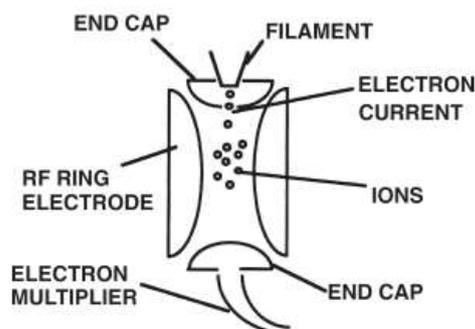
El analizador de masas cuadrupolo consta de cuatro barras hiperbólicas a la derecha ángulos entre sí (*ver Figura N° 4*). Un voltaje que aplica a todas las barras (adyacentes las barras tienen signos opuestos) y los signos del voltaje se revierten rápidamente.



*Figura N° 4: Analizador de masas Quadrupolo*

Por lo tanto, los iones de los analítos se atraen rápidamente (en nanosegundos), y luego son repelidos, desde cada vara. Una frecuencia de radio también se aplica a las cuatro barras. Dependiendo de la combinación de la frecuencia de radio y los potenciales de corriente continua, los iones de una sola relación masa a carga pasará a través de las barras y alcanzará al detector. Los iones con otras relaciones  $m/z$  golpearán las varillas y se aniquilarán o serán absorbido por el vacío.

La *Figura N° 5* muestra esquemáticamente un analizador de masas de trampa de iones que se desarrolló específicamente para MSD. Es una versión más simple del cuadrupolo que el electrodo de anillo, teniendo solo una frecuencia de radio aplicada a él, sirve esencialmente como un monopolo para definir una región estable para las especies cargadas dentro del espacio de electrodo circular. Hay dos tapas en la parte superior e inferior del electrodo del anillo circular. El efluente del cromatógrafo entra en la tapa del extremo superior; algunos los analítos se ionizan y luego quedan atrapados en trayectorias estables dentro del anillo del electrodo. La frecuencia de radio puede ser alterada para expulsar iones secuencialmente con la relación  $m/z$  de la trampa de iones y páselos a través de la tapa del extremo para el detector (Kitson F., Larsen B. & McEwen C., 1996).



*Figura N° 5: Analizador de masas de trampa de iones.*

Las trampas de iones también son simples en diseño, de costo modesto y capaz de rápido escaneo para aplicaciones GC MSD. Los espectros generados por las trampas de iones difieren de cuadrupolos y, por lo tanto los espectros clásicos de la biblioteca de MS anteriores no coinciden. Ambos tipos de analizador de masas muestran la misma sensibilidad en el seleccionado modo ion, dependiendo más del software y la computadora actual del hardware, pero las trampas de iones generalmente son de 20 a 50 veces más sensibles que los cuadrupolos en modo de escaneo.

Después de la separación de los iones producidos, un detector, por lo general una continúa versión de donde de un multiplicador de electrones se usa para contar los iones y generar un espectro de masas. Tal detector se muestra esquemáticamente en la *Figura N° 6*. Iones del analizador de masas golpearan la superficie semiconductor y lanzan una cascada de electrones. Estos son acelerados por una diferencia de potencial a otra porción de la superficie semiconductor donde resulta una cascada de electrones más grande. Este proceso se repite varias veces hasta la amplificación de la entrada débil original se amplifica hasta 1 millón de veces.

Tenga en cuenta que todo el sistema MSD está bajo alto vacío. Este es de esencial requisito para evitar la pérdida de la especie cargada por colisión con otros iones, moléculas o superficies. El espectro de masas es simplemente una representación de la abundancia de iones como una función de  $m/z$ . Bajo condiciones controladas, las proporciones de abundancia de iones y la especificidad (Kitson F., Larsen B. & McEwen C., 1996).

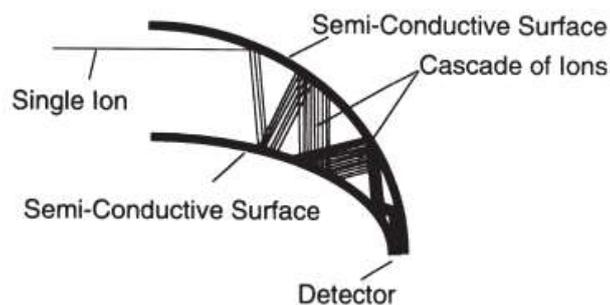


Figura N° 6: Multiplicador de electrones (continuo - versión de dínodo).

### 2.9.1 Sistema de bombeo.

Los sistemas especiales de bombeo son necesarios para el alto vacío requerido de los sistemas GC MSD. Una presión muy baja es esencial porque los iones deben recorrer un largo camino libre desde la fuente, a través del analizador de masas y hasta el detector sin golpear otros iones o moléculas. Una bomba turbo molecular (a la izquierda en la *Figura N° 7*) es un mini motor a reacción, y a menudo suena como uno cuando está fallando. Las paletas del ventilador giran a gran velocidad y están unidas estrechamente a una serie de paletas o cuchillas fijas (Grob R. & Barry E., 2004).

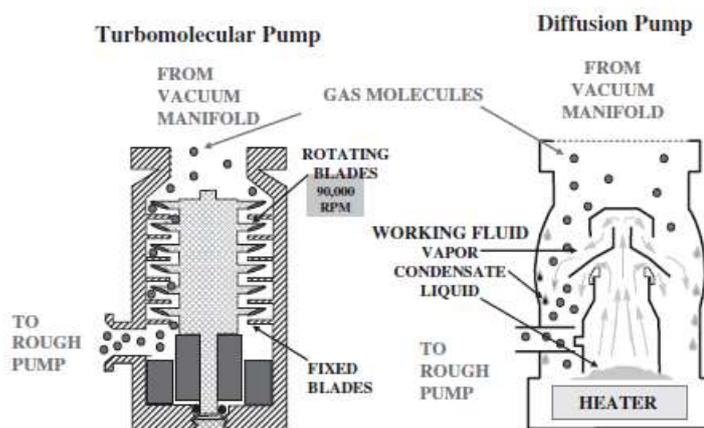


Figura N° 7: Bombas de alto vacío

Este sistema (aunque costoso) es muy eficiente y rápido para lograr el vacío de funcionamiento, en algunos casos en minutos. Las bombas turbo moleculares eliminan más gas portador y toleran mayores velocidades de flujo de columna del cromatógrafo. Por el contrario, la bomba de difusión (a la derecha en la *Figura N° 7*) es lenta, tardando aproximadamente 1h en alcanzar el vacío de funcionamiento. Un calentador vaporiza el aceite de la bomba de alta temperatura y los vapores se elevan por el sistema deflector dentro de la carcasa de la bomba. Cuando estos vapores alcanzan las temperaturas más bajas en la carcasa, se condensan, transportando moléculas gaseosas con ellos de vuelta al depósito de aceite, donde son eliminados por una bomba de desbaste (Grob R. & Barry E., 2004).

### III. METODO

#### 3.1 Tipo de Investigación

El tipo de investigación realizada es experimental pues se aplicó la observación de fenómenos, diseñando el experimento con el fin de producir resultados. Se realizó el estudio controlando los procesos dentro de la toma de muestra y la preparación de esta, bajo el concepto de una posible contaminación y manipulación humana en la zona se determina de ante mano el objetivo del estudio.

El tipo y tiempo de investigación darán lugar a brindar más información de la situación para enfocarnos desde la recolección y análisis de la muestra teniendo como propósito reunir la mayor cantidad de datos para la sustentación del estudio.

#### 3.2 Ámbito Temporal y espacial

El Distrito de Manseriche está ubicado entre las coordenadas: 4°29'36.4"S 77°35'00.3"W *ver Anexo 1*, a una altitud aproximada de 174 y 178 m.s.n.m. El territorio del Distrito se ubica en ambas márgenes del Río Marañón, desde el límite con Amazonas, hasta la boca del Río Morona.

El Distrito de Manseriche está conformado por 42 comunidades asentadas a lo largo de toda la jurisdicción, distribuidas en 04 zonas bien definidas respecto a la ubicación de la capital del distrito, Saramiriza: Zona de la Carretera, donde está ubicada la capital del distrito; Zona del Río Apaga; Zona del Alto Marañón y Zona del Bajo Marañón.

El estudio realizado fue en la comunidad nativa de Nueva Alegría, la investigación duro aproximadamente 12 semanas las cuales implica desde la búsqueda de información, recolección de muestra, proceso de análisis, interpretación de resultados, procesamiento de datos.

### **3.3 Variables**

Las características y aspectos precisaron valores medibles que fueron considerados y representados en resultados emitiendo la realidad de la práctica. A partir de la recolección de datos y con el fin de tener información se definió los objetivos bajo una propuesta de investigación clasificándose como variable cuantitativa continua.

### **3.4 Población y Muestra**

Bajo la investigación se extrajo muestras representativas definiéndose un plan de muestreo y el método a utilizar. Para la selección de la muestra se consideró las actividades, sucesos, eventos y contextos de la población, para este estudio de suelos fue realizado en una población donde fue afectada por factores contaminantes del medio. Por otra parte, la muestra recolectará datos con el fin de emitir resultados en el estudio.

### 3.5 Instrumentos, Consumibles, Estándares:

#### Instrumentos:

- Cromatógrafo de Gases 7890B Agilent Technologies
- Detector de Masas 5975A Agilent Technologies
- Microondas MARS 6 230/60
- Concentrador de Nitrógeno OA-HEAT 8125
- Balanza Electrónica PRECISA modelo XB220A, división de escala 0.0001g

#### Consumibles:

- Columna HP-5MS Ultra Inert, 30 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu$ m
- Ferrule, 0.4 mm ID, Graphite, 0.05 to 0.25 mm columna
- Ferrule, 0.4 mm VG cond 25 columna
- Liner 4 mm, splitless, single taper, glass wool deactivated
- O-ring, inlet liner, non-stick y Advance Green Non-Stick (Septa)
- Ultra Inert Gold Inlet Seal
- Jeringa de ALS, 10uL de aguja recta

#### Estándares:

- PAH Mix; 2.0 mg/mL N° Parte Z-014G-R Lote 212051400 (Calibración)
- PAH Mix; 2.0 mg/mL N° Parte Z-014G-R Lote 214011262 (Control)
- Method 8270 - Surrogate Standard; 4.0 mg/mL N° Parte M-8270-SS Lote 216011288
- Internal Standard Mix; 4.0 mg/mL N° Parte Z-014J Lote 214101429
- GC/MS Tuning Std for EPA Method 624/625; 1000  $\mu$ g/mL N° Parte 31615 Lote A0136637

### 3.6 Procedimientos

#### 3.6.1 Procesamiento de Muestra.

##### 3.6.1.1 Toma de Muestra.

Se consideró la toma de las muestras representativas aplicadas a una profundidad accesible de suelo superficial.

- Profundidad de 15 centímetros.
- Textura de suelo agrícola.
- El tipo de contaminante semivolátil orgánico.
- Punto de muestreos accesibles, mostrado en el *Anexo I*.
- La cantidad de muestra necesaria para los análisis requeridos es de 15g.



*Figura N° 8: Toma de muestra*

Para la toma de muestras superficiales con la profundidad de aproximadamente de 15 centímetros y la cantidad en el frasco tomado es de 250 gramos de suelo, se tomó 5 puntos de muestreo (uno de los puntos de muestreo fue por duplicado). Antes de la toma de muestra se limpió la zona de restos de ramas, piedras las cuales son interferentes en la técnica de proceso. Con apoyo

de la varilla se removió los puntos, después ingresar una lampa curva y homogenizar el suelo, cada envase es cerrando inmediatamente y se le coloca una identificación de punto de muestreo considerando la hora de la toma de muestra así para cada punto de muestreo. Dentro del procedimiento se consideró tomar por duplicado uno de los puntos en el mismo instante que se toma la muestra.

El traslado de la muestra se realizó con los cuidados requeridos para evitar el deterioro, por tal motivo fueron embaladas asegurándonos la inmovilidad de los recipientes durante el transporte. Las muestras fueron empacadas en un cooler acoplándoles gel ice pack para el traslado al laboratorio.

### ***3.6.1.2 Tratamiento de la muestra.***

Todo material que es utilizado en el proceso es previamente acondicionado con solvente de diclorometano para evitar alguna interferencia en el análisis. Ingresada las muestras al laboratorio identificaremos a cada muestra como Muestra 1, Muestra 2, Muestra 3, Muestra 4 y Muestra 5, como muestra en la *Figura N° 9*. Se comenzó con el proceso de pesado de 15 gramos de muestra con una variación de  $\pm 0.1$  *ver Figura N° 10* y se registró los pesos obtenidos.

Por cada bloque de muestras de 20 o menos se realiza el pesado de controles cumpliendo así con los controles de calidad en el proceso de extracción, siendo estos:

- **Blanco de Método (BM):** Este control pasa por todo el proceso de extracción junto al lote de muestras, este control se realizó con arena de otawa que es un tipo de suelo sin inferencias, este control nos permite observar si las muestras tuvieron alguna interferencia en el proceso.
  
- **Estándar de Método (STD):** Este control pasa por todo el proceso de extracción junto al lote de muestras, este control se realizó con arena de otawa que es un tipo de suelo sin inferencias, este control es fortificado con una concentración de 0.80mg/L permitiendo observar si las muestras tendrán una recuperación de dentro de 70-130%.
  
- **Duplicado de Muestra (DUP):** Este control pasa por todo el proceso de extracción junto al lote de muestras, se realiza a partir de una de las muestras que se encuentra dentro del lote de muestras a extraer, con este control podemos realizar la precisión del método que es de 0-30%.
  
- **Adición (AD1 o AD):** Este control pasa por todo el proceso de extracción junto al lote de muestras, se realiza a partir de una de las muestras que se encuentra dentro del lote de muestras a extraer y es fortificada con una concentración de 0.80mg/L, con este control se evalúa la recuperación del método.
  
- **Duplicado de Adición (AD2 o D-AD):** Este control pasa por todo el proceso de extracción junto al lote de muestras, se realiza a partir de la misma muestra utilizada en el control AD1 es fortificada con una concentración de 0.80mg/L,

con este control se evalúa la recuperación del método y la precisión con la AD1.

En cada lote de muestras puede existir la toma de un mismo punto de muestreo o un mismo punto de identificación:

- **Duplicado de ID:** Cuando el punto de muestreo es tomado por duplicado al mismo tiempo que la muestra original. Esta muestra pasa por todo el proceso de extracción, evaluándose la precisión para el muestreo siendo de 0-30%.

En cada muestra y control de calidad en el proceso de extracción, se utilizó estándares descritos como:

- **Surrugado:** Son analitos o compuestos sustitutos de control de concentraciones y analitos conocidos dentro de la muestra ya que son adicionados durante la extracción de la muestra, tiene una escala de recuperación de 70-130%, puede ser menos siendo justificado con altas interferencias, perfiles atípicos o al realizar diluciones. Contiene 5 compuestos; 2-fluorofenol, fenol-d6, nitrobenceno-d5, 2-fluorobifenil, p-terfenil-d14.
- **Estándar PAH Mix:** Contiene 16 compuestos de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, cuando es adicionada alguna muestra se tiene una escala de recuperación de 70-130%, puede ser menos siendo justificado con interferencias, perfiles atípicos o al realizar diluciones.

- **Estándar Interno (ISTD):** Son analitos o compuestos conocidos es adicionado al final de la extracción de la muestra, sirven para corregir algún desfase o variación de volúmenes en la adición de surrugado y/o estándar en la muestra. Contiene 6 compuestos; 1,4-diclorobenceno-d4, naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12, perileno-d12.



*Figura N° 9: Muestras*



*Figura N° 10: Pesaje de muestras*

Se agregó a las muestras y controles sulfato de sodio, este procedimiento se realiza para absorber la humedad de las muestras. Se trasvaso las muestras secas

a un liner de microondas (tubo de teflón con tapa a presión), se realizó con sumo cuidado para que ninguna porción de la muestra caiga. Así mismo se agregó el solvente de diclorometano e inmediatamente se agregó a las muestras y controles 40uL de solución intermedia de surrugado (análitos control con concentración de 40ppm), al estándar, adición y adición duplicado se incorporó 40uL de solución intermedia PAH Mix (análitos de PAHs con concentración de 40 ppm) como se aprecia en la *Figura N° 11*.



*Figura N° 11: Secado, Adición de solvente y Adición de estándares*

Se tapó los liners y se colocó en la ruleta para ser ingresadas al microondas, el proceso aquí fue de 45 minutos *Figura N° 12*.



*Figura N° 12: Posicionamiento de liner e ingreso al microondas*

Al salir del microondas se dejó que las muestras se enfríen a temperatura ambiente, al ya encontrarse así se agito vigorosamente para poder abrirlo y realizar el filtrado. Utilizamos un tubo de volumen de 70mL para recibir el filtrado a través del embudo con papel filtro como muestra en la *Figura N° 13*, se tuvo el cuidado al vaciar las muestras del liner ya que el sólido desciende rápido y puede perderse la muestra extraída.



*Figura N° 13: Filtrado de muestras*

Se le agrego unos 5mL de diclorometano a las muestras que se encuentra filtrando en el embudo por si quedo algún poco de extracto, terminado esto se colocado en un concentrador de nitrógeno a una temperatura de 35°C con flujo del nitrógeno moderado siendo este perceptible a solo vibrar la muestra y no tener salpicaduras en las paredes *Figura N° 14*. Tras varios minutos en el concentrador el volumen del extracto es de un volumen de 2mL, si se hubiese dado el caso de haber concentrado menos de ese volumen al momento de realizar la medida del volumen final le agregaríamos diclorometano hasta obtener el volumen de 2mL, del volumen concentrado solo tomamos 1mL

vertiéndolo en un vial de 2mL y tapamos inmediatamente y lo identificamos. A este proceso se le denomina proceso de encapsulado de las muestras.



*Figura N° 14: Concentrado y encapsulado de muestras*

Al tener las muestras ya encapsuladas la experiencia nos hará definir si se necesita realizar alguna dilución, si no lo necesita entonces a cada muestra le agregamos 10uL de estándar interno de 80ppm.

Teniendo las muestras y los controles encapsulados, se preparó controles sintéticos denominados controles de verificación:

- **Control de Verificación de Curva (CCV):** Contiene los 16 analitos de PAH Mix, surrugado y ISTD, con una concentración de 0.80mg/L, para que este control sea optimo su escala de recuperación es de 80-120%, este control de verificación se envía al inicio y al final de cada bloque de muestra *ver Anexo N° 9 y Anexo N° 10.*

- **Verificación del equipo o Verificación Tuning (DFTPP):** Los compuestos que contiene sirven de control, 4,4'- diclorodifeniltricloroetano (DDT) (se degrada a diclorodifenildicloroetano (DDD) y no debe exceder el 20%, pentaclorofenol (verifica la inercia el puerto de inyección), bencidina (verifica el rendimiento de la columna) y decafluorotrifetilfosfina (DFTPP) (verifica la sintonización GC-MSD), la verificación del tuning se realiza con la evaluación del Tailingfactor [ver Anexo N° 6](#) y cumpliendo los criterios de la evaluación del DFTPP [ver Anexo N° 7](#) y [Anexo N° 8](#), esta evaluación se realiza cada 12 horas.

Un proceso paralelo es realizar el método de humedad a cada muestra la cual influirá en el resultado final. Para este se procedió de la siguiente manera, se pesó una placa Petri (peso inicial de placa), se adiciono la muestra (se taro la balanza y se pesó de 2 a 5 gramos), se llevó a la estufa por un lapso de 1 hora a 100°C, se retiró de la estufa y se colocó en un desecador por 1 hora y se realizó el peso final (se pesa la placa más la muestra). Se realizó este mismo proceso a cada una de las muestras.

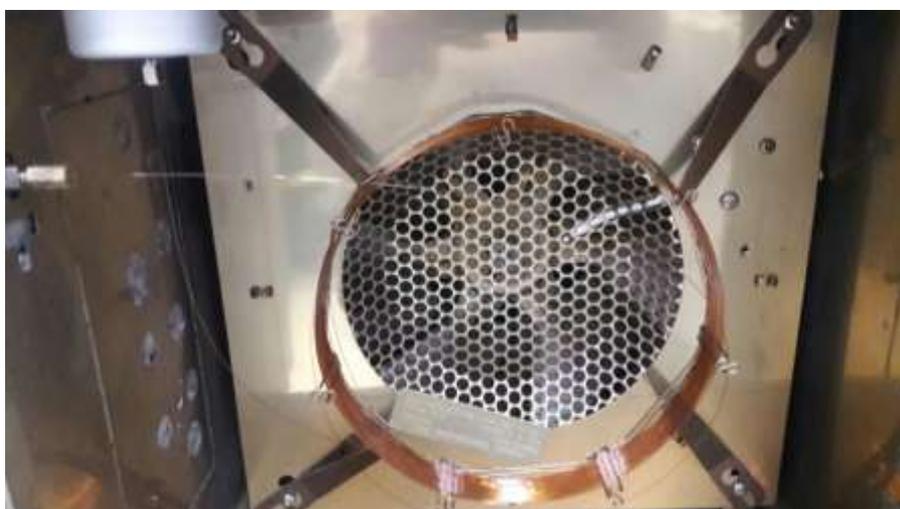
### **3.6.2 Proceso y Acondicionamiento del Cromatógrafo de Gases con Detector Masas.**

#### ***3.6.2.1 Instalación de la columna capilar.***

El acondicionamiento de una columna antes de realizar un proceso en el GC MSD es esencial. Con frecuencia, el gas portador se lleva una pequeña porción de la fase estacionaria de la columna capilar. Esto es lo que se denomina

sangrado de columna. El sangrado de columna deposita trazas de la fase estacionaria en la fuente de iones del MSD, lo que disminuye su sensibilidad y hace que sea necesario limpiar la fuente de iones.

El sangrado de columna es más habitual en las columnas nuevas o mal entrecruzadas. Es mucho peor que haya trazas de oxígeno en el gas portador cuando se calienta la columna. Para reducir al mínimo el sangrado de columna, todas las columnas capilares deberían acondicionarse antes de ser instaladas en la interfase GC MSD como muestra en la *Figura N° 15*.



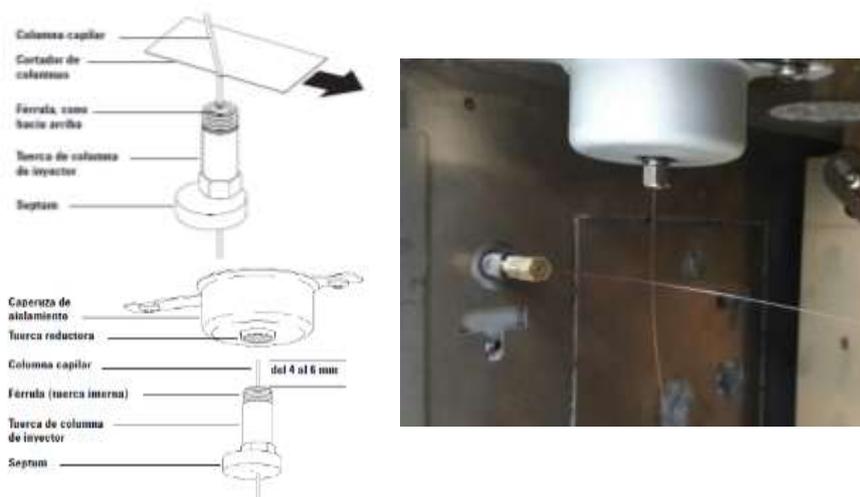
*Figura N° 15: Instalación de columna*

### **3.6.2.2 Equipamiento del puerto de inyección.**

- El horno a la temperatura ambiente.
- Se utilizó guantes limpios y se insertó un septum, una tuerca de columna y una ferrula acondicionada en el extremo libre de la columna. El extremo

cónico de la férula debería estar dirigido hacia el lado opuesto de la tuerca de la columna.

- Se utilizó el cortador de columnas para hacer cortes en la columna
- Mientras sujeta la columna con el dedo pulgar contra el cortador, pártala contra el extremo del cortador.
- Se revisó el extremo para ver si los bordes están dentados. Si el corte no fuese limpio y uniforme, repetir los pasos.
- Se limpió el exterior del extremo libre de la columna con un paño sin pelusa humedecido con metanol.
- Se colocó la columna de forma que sobresalga de 4 a 6 mm del extremo de la férula
- Se insertó el septum para colocar la tuerca y la férula en la posición correcta.
- Se insertó la columna en el inyector.
- Se deslizó la tuerca hacia arriba de la columna hasta la base del inyector y apriétela con los dedos.
- Se ajustó la posición de la columna de forma que el septum esté nivelado con la parte inferior de la tuerca de la columna.
- Se apretó la tuerca de la columna de 1/4 a 1/2 vuelta más. La columna no debería deslizarse con un tirón fuerte, debe ser suave *ver Figura N° 16*.

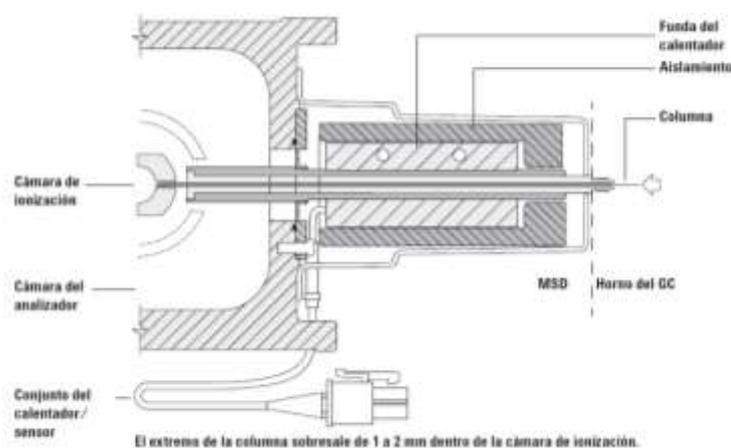


*Figura N° 16: Puerto de Inyección*

### **3.6.2.3 Equipamiento de la columna capilar en la interfase GC MSD.**

- Se insertó una tuerca de interfase y una férrula acondicionada en el extremo libre de la columna GC. El extremo cónico de la férrula debe estar orientado hacia la tuerca.
- Se utilizó el cortador de columnas para hacer unos cortes en la columna a 2 cm del extremo.
- Mientras sujetamos la columna con el dedo pulgar contra el cortador, pártala contra el extremo del cortador.
- Se revisó el extremo para ver si los bordes están dentados o con rebaba. Si el corte no es limpio y uniforme, repita los pasos.
- Se limpió el extremo con alcohol.
- Se insertó la columna en el medidor de columnas
- Se deslizó la columna de forma que sobresalga de 1 a 2 mm del extremo de la herramienta.
- Se apretó la conexión con la mano.

- Se apretó la tuerca de un 1/4 a 1/2 de vuelta más para ajustar la férula a la columna.
- Se insertó la columna en la interfase GC MSD.
- Se apretó la tuerca con la mano. Nos aseguramos de que la posición de la columna no cambia al apretar la tuerca.
- Se revisó el horno del GC para asegurarse de que la columna no está tocando las paredes.
- Se apretó la tuerca de 1/4 a 1/2 vuelta.
- Se comprobó que la tuerca esté apretada después de uno o dos ciclos de calentamiento y vuelva a ajustarla según sea necesario *ver Figura N° 17*.



*Figura N° 17: Interfase GC MSD*

#### **3.6.2.4 *Funcionamiento en modo de Ionización electrónica.***

La interfase GC MSD es un conducto calentado dentro del MSD para la columna capilar. Está unido con un perno al lateral derecho de la cámara del analizador. Tiene una cubierta protectora, un extremo de la interfase GC/MSD pasa por el lateral del Cromatógrafo de gases y se extiende hasta el horno del GC. Este extremo está roscado para permitir la conexión de la columna con una tuerca y una férula. El otro extremo de la interfase se ajusta en la fuente de iones.

El último o los 2 últimos milímetros de la columna capilar sobresalen del extremo del tubo guía y pasan a la cámara de ionización. El MSD se calienta mediante un calentador de cartuchos eléctrico. Normalmente, la zona térmica auxiliar calentada del GC es la que hace funcionar el calentador. La temperatura de la interfase se puede establecer desde MassHunter Data Acquisition o desde el Cromatógrafo de gases. La interfase cuenta con un sensor (termoeléctrico) que supervisa la temperatura.

La interfase GC MSD debería funcionar en el rango de 250°C a 350 °C. Al estar sujeta a esa restricción, la temperatura de la interfase debería ser ligeramente superior a la temperatura máxima del horno del GC, pero no ser nunca más alta que la temperatura máxima de la columna, *ver Figura N° 18*.



*Figura N° 18: Cámara de Ionización*

### **3.6.3 Antes de encender el MSD.**

- Se verificó lo siguiente antes de encender o de tratar de poner en funcionamiento el MSD.
- La válvula de purga debe estar cerrada (el botón girado totalmente a la derecha).
- Todos los demás sellos de vacío y adaptadores deben estar colocados y apretados correctamente. (El tornillo de la placa frontal no debe apretarse, a no ser que se estén usando gases reactivos o portadores peligrosos.)
- El MSD está conectado a una fuente de alimentación conectada a tierra.
- La interfase GC MSD se extendió hasta el horno del GC.
- Se colocó una columna capilar acondicionada en el inyector del GC y la interfase GC MSD.
- Se encendió el GC, pero las zonas calentadas de la interfase GC/MSD, del inyector del GC y del horno fueron apagadas.
- El gas portador en nuestro caso es Helio con una pureza de al menos el 99.9995% fue conectada al GC.
- Si se hubiera utilizado hidrógeno como gas portador, el flujo del gas debe estar interrumpido y el tornillo de la placa frontal debe estar totalmente apretado.

- El escape de la bomba delantera se purgado correctamente.

Se encendió el detector y el Cromatógrafo de gases (en ese orden), se realizó el vacío viendo la proporción del pump down, la cual llegó a un 100%, como no se tuvo percances en el encendido o alguna fuga, se prendió el software para la estabilización de las temperaturas del detector de masas.

Se realizó el acondicionamiento de la columna elevando la temperatura a 250°C por 4 horas a este proceso se definió como sangrado de la columna. Después de este tiempo se evaluó con una verificación de aire y agua, esta evaluación fue aceptable por tal nos certificó que la cámara de ionización está preparada para la evaluación de la sintonía *ver Anexo N° 3*. Si la prueba hubiese salido con un porcentaje mayor se tiene que seguir realizando el acondicionamiento de la columna.

Al haber pasado la primera evaluación se realizó la evaluación Tune Evaluation mostrado en el *Anexo N° 4*, se verificó y como fue óptima se procedió a realizar la evaluación de la sintonía realizando un Autotune el cual verifica las masas de 69, 219, 502 (son las masas principales), criterios de repeler y voltaje del detector, como muestra el *Anexo N° 5*. Como estas evaluaciones fueron satisfactorias se demostró que el equipo es apto para su uso.

### **3.6.4 Descripción del Método Analítico.**

#### ***3.6.4.1 Creación de Método para Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.***

Editamos el ítem aplicativo para la ejecución del método en el puerto de inyección y el horno del Cromatógrafo, partiremos de consideraciones básicas para la creación de la metodología si no tuviéramos definido un método teórico.

- **ALS:** Se consideró el volumen de la jeringa, volumen de inyección, pre y post inyección de enjuagues en solventes, el tiempo de inyección y tipo de inyección. Las cantidades emitidas son colocadas por el usuario para cada muestra inyectada, *ver Figura N° 63*.

- **Inlets:** Se ingresó valores para elevar la temperatura, el valor de presión proviene del ítem columns y elegimos el tipo de expulsión de la muestra dentro del puerto de inyección, *ver Figura N° 64*.

- **Columns:** Se seleccionó la columna instalada, le damos un valor de flujo, un valor de presión y automáticamente el promedio de velocidad se desplego para los valores considerados, *ver Figura N° 65*.

- **Oven:** En el horno se armó la rampa de temperatura por lo cual se indica desde que temperatura se inicia, a qué velocidad se va elevando la temperatura, hasta qué grado de temperatura y cuánto tiempo se mantendrá en esa temperatura. Al generar las rampas se calcula un tiempo en cada ciclo considerando la última rampa con el tiempo final de todo el proceso.

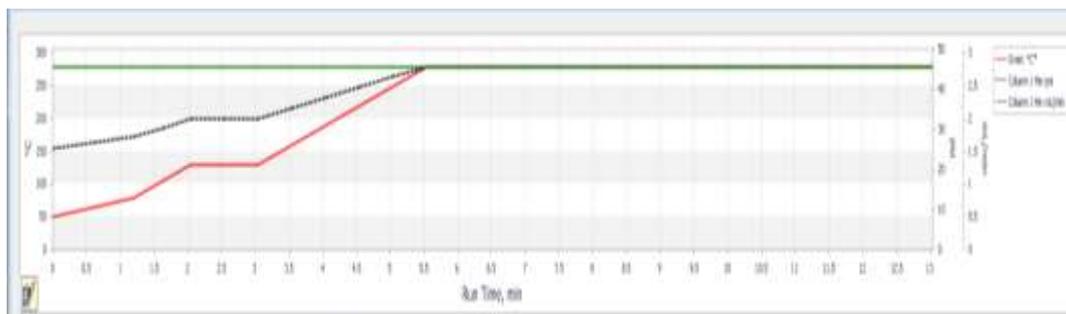


Figura N° 19: Tiempo de rampa vs Temperatura

	Rate °C/min	Value °C	Hold Time min	Run Time min
▶ (Initial)		50	0	0
Ramp 1	25	80	0	1.2
Ramp 2	60	130	1	3.0333
Ramp 3	60	280	1	6.5333
Ramp 4	40	280	1	7.5333
Ramp 5	60	280	5	12.533
Ramp 6	100	280	0.5	13.033
*				

Figura N° 20: Rampa de temperaturas para método PAH's

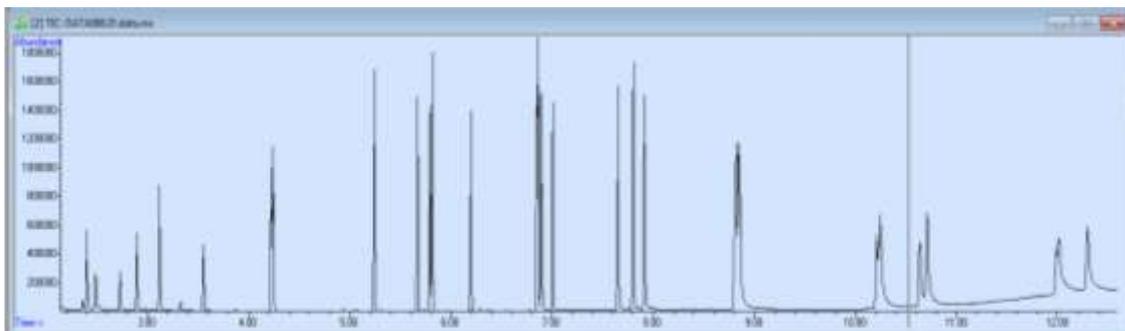
- **Aux heaters:** Se consideró como temperatura auxiliar de la línea de transferencia, *ver Figura N° 69*.

- **Configuration:** Se dispuso el tipo de gas que se va utilizar para el inlet y el EPC, *ver Figura N° 70*.

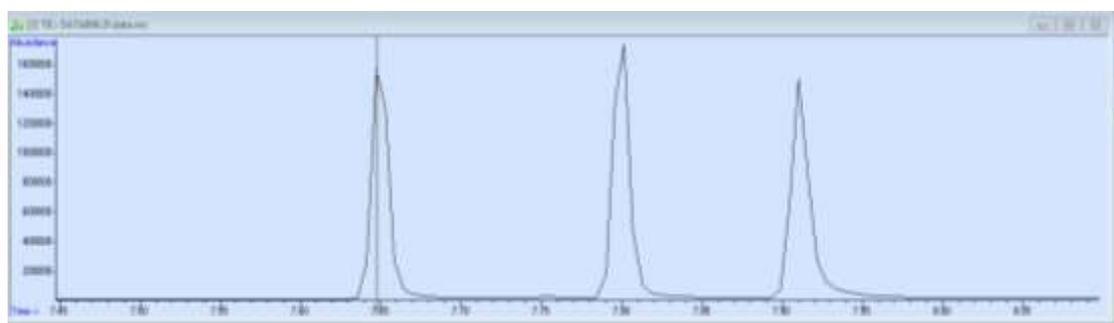
### 3.6.5 Identificación de Analitos de PAHs.

Se envió una muestra prueba con una concentración de 0.80 mg/L y realizamos la identificación de cada pico eluido en el cromatograma *Figura N° 21*,

comenzamos de izquierda a derecha y realizamos doble clic al pico *Figura N° 22*, nos aparecerá la ventana de identificación de Librería Nist.



*Figura N° 21: Perfil Cromatográfico de concentración 0.80mg/L*



*Figura N° 22: Identificación de analitos*

La Librería Nist es una ventana de soporte donde se visualiza el nombre del analito, su fórmula química, el espectro de masas, el número de CAS, abundancia de iones del pico y los sinónimos del analito. Aquí también se puede realizar la búsqueda de otros compuestos.

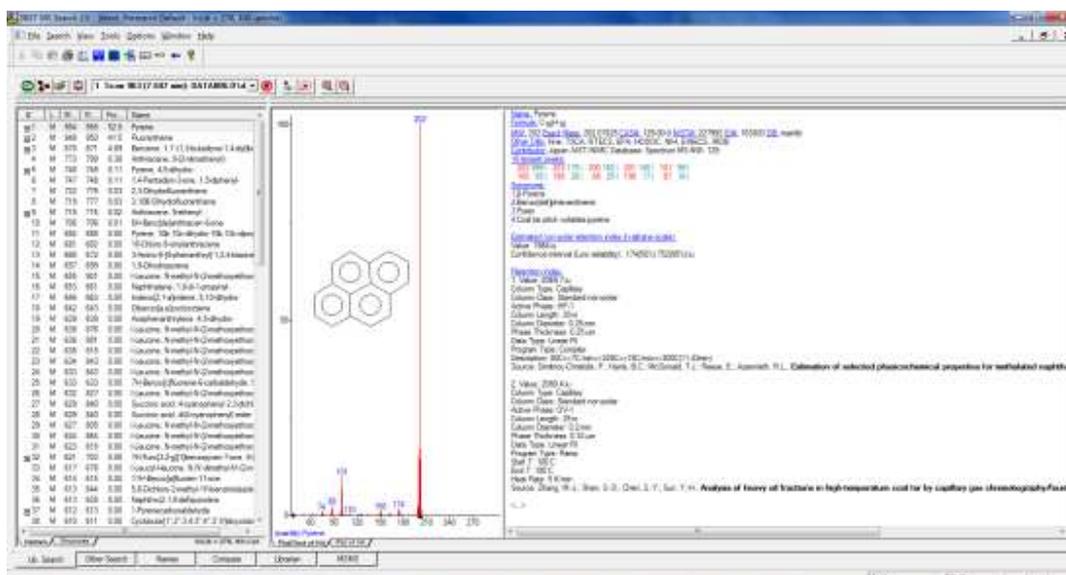


Figura N° 23: Librería NIST

### 3.6.6 Curva de Calibración.

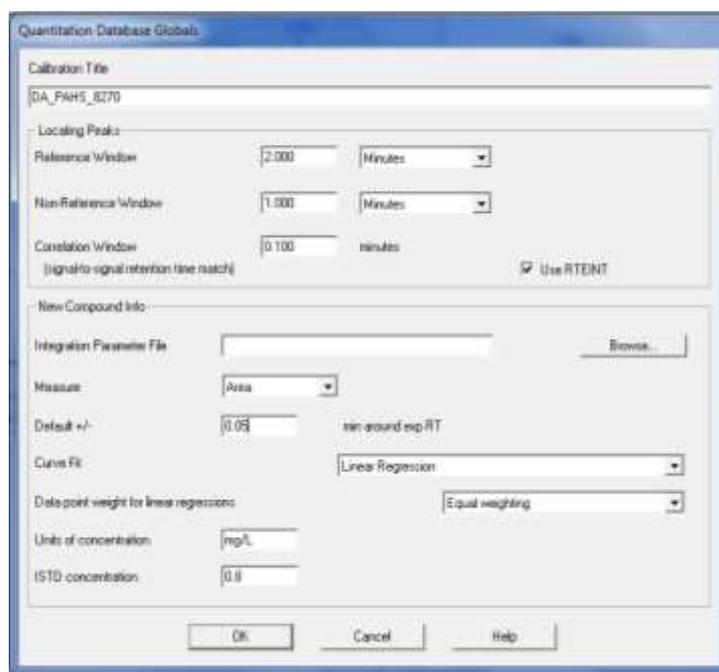
Se preparó la curva de calibración realizando diferentes pruebas de concentración *Tabla N° 5* para poder concluir a que concentración realiza una adecuada elución y si cumple con las observaciones. Una vez preparada la curva se procede al envío de estas.

Tabla N° 5

*Cuadro de preparación de Curva de Calibración*

Solución Intermedia ISTD (mg/L)	Solución Intermedia del Surrugado (mg/L)	Solución Intermedia de PAH's (mg/L)	Alícuota de Surrugado (uL)	Alícuota de PAHS (uL)	Volumen CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> (uL)	Alícuota de ISTD (uL)	Volumen final (uL)	Concentración Final PAH's (mg/L)
80	8	8	5.0	5.0	990	10.0	1000	0.04
80	8	8	10.0	10.0	980	10.0	1000	0.08
80	8	8	20.0	20.0	960	10.0	1000	0.16
80	8	8	50.0	50.0	900	10.0	1000	0.40
80	8	8	100.0	100.0	800	10.0	1000	0.80
80	8	8	150.0	150.0	700	10.0	1000	1.20
80	8	8	200.0	200.0	600	10.0	1000	1.60
80	8	8	250.0	250.0	500	10.0	1000	2.00
80	8	8	500.0	500.0	0	10.0	1000	4.00

Para realizar la creación de la curva en el software Environmental Data Analysis, procedemos a ir a la pestaña Initial Calibration, la opción Quantitation Database Globals, allí colocamos un título de calibración, consideramos default de  $\pm$  apropiado para el método ( 0.05) que se encuentre dentro de una región, también escogemos las unidades con las cuales estableceremos la curva (mg/L) y la medición de muestras, para tener una mejor precisión se trabajará con un estándar interno (0.80 mg/L) para lo cual debemos conocer su valor y lo acentuamos como valor fijo.



*Figura N° 24: Identificación e información de la Nueva Curva de Calibración*

Posteriormente aparece el perfil cromatográfico y nos ubicamos al medio de uno de los picos eluidos, dándole clic con los dos pulsadores aparece la librería de identificación para lo cual necesitaremos suscribir el nombre del analito y los iones más abundantes.

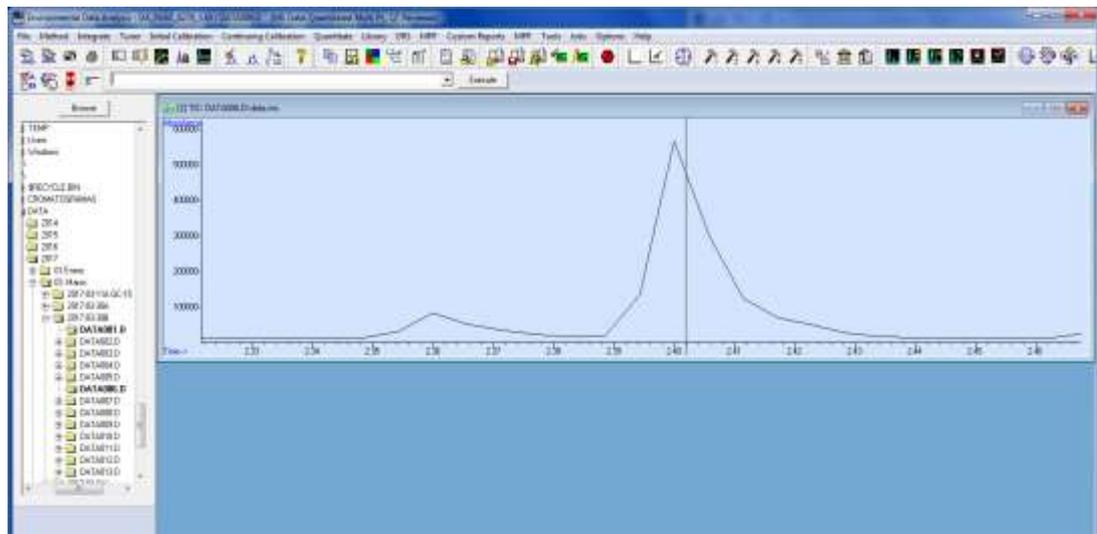


Figura N° 25: Identificación del primer analito de la Curva de Calibración

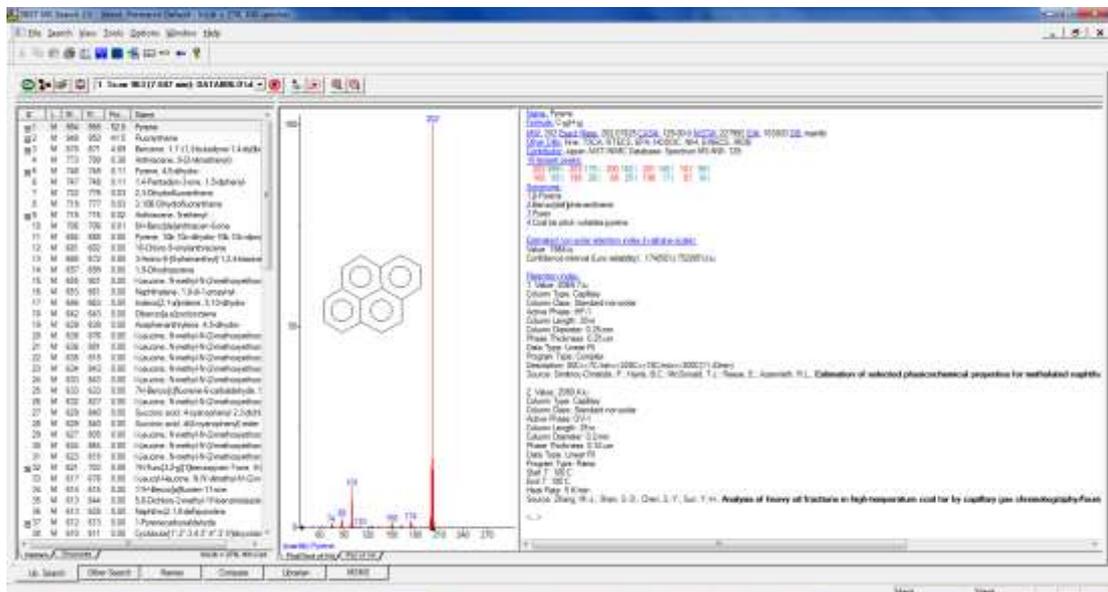
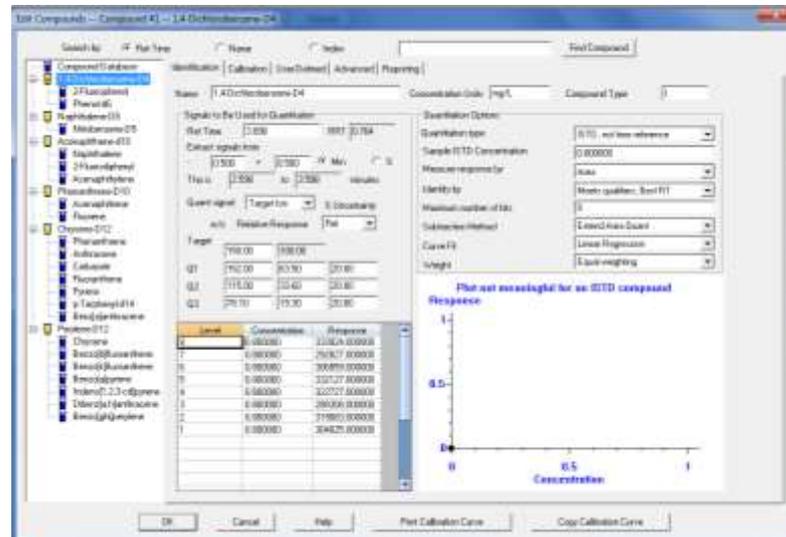


Figura N° 26: Reconocimiento del analito en la librería NIST

Luego del reconocimiento de los iones se colocarán uno a uno en el cuadro Quant Setup donde se colocará el nombre, el tiempo de retención (se posiciona automáticamente cuando posicionamos el pico), el target es el ion principal y el Q1 al Q3 son los iones secundarios con respecto a su abundancia. Si el pico se tratase de un pico de estándar interno entonces activaríamos la opción ISTD.



Terminado la identificación de cada pico obtendremos el cuadro de edición de componentes donde las especificaciones realizadas anteriormente como se ve en la *Figura N° 28*. Se integra uno por uno las datas generadas de la curva y comienzan a posicionarse de acuerdo con la concentración y respuesta.



*Figura N° 29: Cuadro de resumen por Componentes de la Curva de Calibración*

Se realizó los mismos pasos para cada analito, surrogado y estándar interno. Generándonos la curva de calibración para el método PAH's.



*Figura N° 30: Cuadro de concentración vs respuesta de cada Analito*

### 3.7 Datos de Análisis

Los datos cuantificados serán extraídos en unidades mg/L a través del custom reports del software Data Analysis para luego ser descargados a una hoja de formato excel.

Tabla N° 6

*Resultados de las muestras en custom reports*

The screenshot shows a software window with a grid of data. The columns include: Component Name, Labels, Date Acquired, Date File Name, Date Method File, Sample Name, Instrument Used, Calibration File, Last Calibration Date, and various numerical columns for different parameters. The data rows represent individual samples and their corresponding results.

Tabla N° 7

*Resultados de las muestras en formato de excel.*

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
ANALITOS	PAHS 5 # BM	PAHS 5 # STD	PAHS 5 # AD1	PAHS 5 # AD2	PAHS 5 # MUESTRA 1_AD	PAHS 5 # MUESTRA 2	PAHS 5 # MUESTRA 2_DUP1	PAHS 5 # MUESTRA 3	PAHS 5 # MUESTRA 4	PAHS 5 # MUESTRA 4_DUP
1,4-Dichlorobenzene-D4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
2-Fluorophenol	0.8007	0.8296	0.7557	0.6892	0.834	0.9198	0.9489	0.6848	0.8218	0.9537
Phenol-d8	0.8718	0.7478	0.6829	0.6018	0.7548	0.7881	0.8012	0.9083	0.6732	0.6774
Naphthalene-D8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Nitrobenzene-D5	0.9813	0.8299	0.8969	0.6910	0.7158	0.8153	0.9544	0.6793	0.8603	0.7797
Acenaphthene-d10	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Naphthalene	0	0.6988	0.9302	0.9658	0.0223	0	0	0.1095	0	0
3-Fluorodiphenyl	0.6697	0.8286	0.6072	0.6968	0.6152	0.8077	0.875	0.6387	0.6419	0.8076
Acenaphthylene	0	0.7414	0.6402	0.849	0	0	0	0	0.0489	0.056
Phenanthrene-D10	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Acenaphthene	0	0.7788	0.6977	0.7113	0	0	0	0	0	0
Fluorene	0	0.8106	0.7446	0.7248	0	0	0	0	0	0
Chrysene-D12	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Phenanthrene	0	0.8348	0.8812	0.8974	0.2275	0.8782	0.8799	0.8142	0	0
Anthracene	0	0.7467	0.7026	0.7135	0	0	0	0	0.1159	0.1232
Fluoranthene	0	0.8375	1.0176	1.0299	0	0	0	0.9555	0.0218	0.0261
Pyrene	0	0.7710	1.1839	1.1485	0.3998	0	0	0.8332	0.1221	0.529
p-Terphenyl-d14	0.8705	0.8265	0.7993	0.9981	0.8588	0.9498	0.844	0.8005	0.8675	0.8819
Benzo[a]anthracene	0	0.8501	0.8426	0.8441	0	0	0	0.3921	0	0
Perylene-D12	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Chrysene	0	0.7357	0.8153	0.8382	0	0	0	0	0	0
Benzo[k]fluoranthene	0	0.7187	0.8213	0.9182	0	0	0	0.9806	0	0
Benzo[h]fluoranthene	0	0.8123	0.8605	0.8237	0	0	0	0	0	0
Benzo[a]pyrene	0	0.737	0.952	0.9138	0	0	0	0	0	0
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0	0.7386	0.7199	0.6914	0	0	0	0	0	0
Dibenz[a,h]anthracene	0	0.8474	0.7123	0.6945	0	0	0	0	0	0
Benzo[ghi]perylene	0	0.7376	0.7812	0.735	0	0	0	0	0	0

#### IV. RESULTADOS

En esta sección damos a conocer los resultados obtenidos del proceso de cuantificación y resultados.

##### 4.1 Resultado de evaluación del equipo GC MSD

Se realizó la evaluación al DFTPP pasando satisfactoriamente, también se evaluó el tailingfactor comprobando que el equipo está en óptimas condiciones. Estos se encuentran detallados en el *Anexo N° 6*.

DFTPP

```
Data Path : E:\DATA\2017\09. SETIEMBRE\2017-09-07B\
Data File : DATA002.D
Acq On    : 7 Sep 2017 10:00 pm
Operator  :
Sample    : DFTPP
Misc     :
ALS Vial  : 2   Sample Multiplier: 1

Integration File: rteint.p

Method    : C:\msdchem\1\methods\1\DA_PAHS_8270.m
Title     : DA_PAHS_8270
Last Update : Wed Feb 07 12:43:41 2018
```

AutoFind: Scans 867, 868, 869; Background Corrected with Scan 862

Target Mass	Rel. to Mass	Lower Limit%	Upper Limit%	Rel. Abn%	Raw Abn	Result Pass/Fail
51	198	10	80	26.9	110841	PASS
68	69	0.00	2	1.7	3078	PASS
69	198	0.00	100	43.8	180925	PASS
70	69	0.00	2	0.4	760	PASS
127	198	10	80	53.1	218957	PASS
197	198	0.00	2	0.0	0	PASS
198	198	100	100	100.0	412672	PASS
199	198	5	9	6.7	27639	PASS
275	198	10	60	21.6	89133	PASS
365	198	1	100	3.2	13171	PASS
441	443	0.01	100	78.4	74577	PASS
442	198	50	254	118.7	490003	PASS
443	442	15	24	19.4	95091	PASS

DA\_PAHS\_8270.m Wed Feb 07 12:47:17 2018

Figura N° 31: Resultado de evaluación del DFTPP

## 4.2 Cuantificación e identificación de valor en las muestras

Se cuantificó la muestra realizando la integración a los analitos del surrugado y del estándar interno (se conoce la presencia), también se integró a los analitos de PAH's uno a uno comprobando si existe o no presencia de ellos.

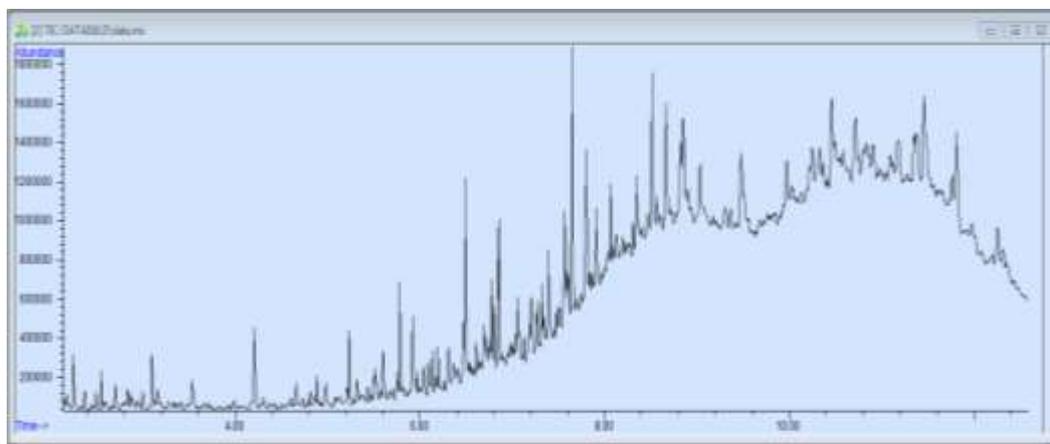


Figura N° 32: Perfil Cromatográfico de una Muestra

Para cuantificar al analito se ingresó al fragmentograma de cada analito, que viene a ser la exposición de un solo pico.

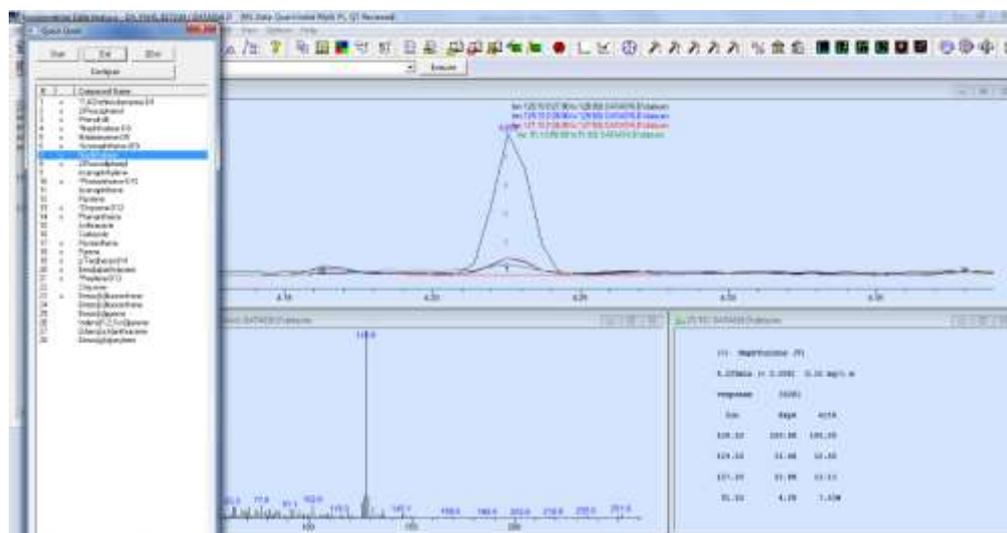


Figura N° 33: Fragmentograma de un analito (Naftaleno)

Dentro de cada fragmentograma se encontró un recuadro donde señala el tiempo de retención (el momento en que el pico a eluido) y si está dentro de la escala  $\pm 0.05$ , también indica el valor en mg/L, la respuesta y los iones del analito.

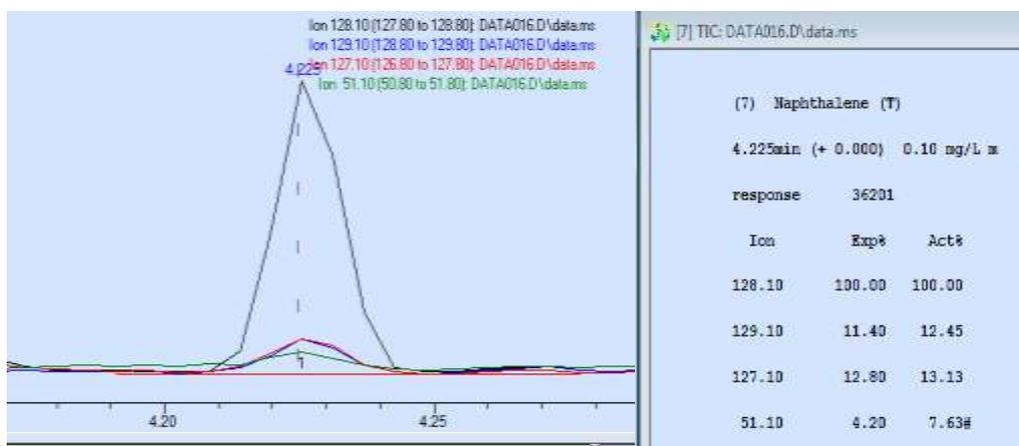


Figura N° 34: Señales del analito (Naftaleno)

En la identificación del analito, se dio clic dentro del pico e inmediatamente muestra perfil de iones del analito de la muestra, con los iones del analito en la librería Nist, también se deslizó una ventana que hace referencia a la calidad del analito en porcentaje *ver Figura N° 36*.

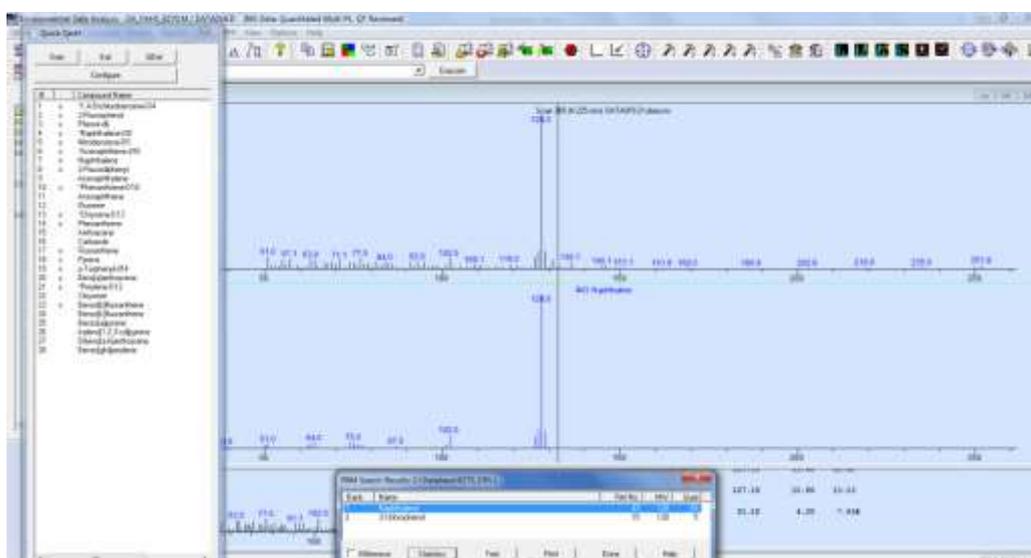


Figura N° 35: Perfil de iones de masas (comparativo)

PBM Search Results: C:\Database\8270\_DRS.L

Rank	Name	Ref No.	MW	Qual
1	Naphthalene	43	128	93
2	2-Chlorophenol	15	128	5

Difference

Figura N° 36: Porcentaje de presencia del analito en Librería NIST

Se ingresó a la opción estadística y se deslizó un cuadro donde especifica su peso molecular, formula, CAS, etc. del analito encontrado.

Statistics

View: 90.0225 (ms) C:\Database\8270\_DRS.L

Panel: 1.84621764.3

Rank	Name	MW	Formula	Qual	M	CAS #	Rank
1	Naphthalene	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	93	-	14286-02-5	43
2	2-Chlorophenol	128	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	5	-	88899-07-6	15

Figura N° 37: Especificaciones del analito

También se pudo realizar la disgregación del analito exponiéndolo en los iones primario y secundarios considerados en su identificación.

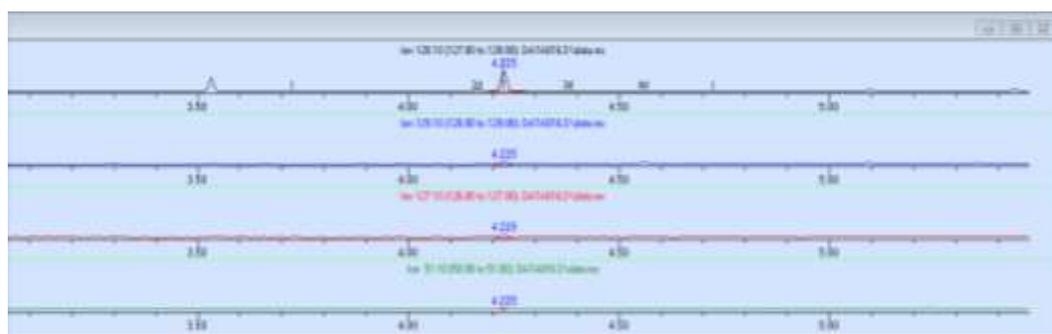


Figura N° 38: Disgregación de iones del analito

### 4.3 Cálculo de Resultados

Para Blanco, Estandar, Duplicado y Muestras:

$$PAH's (mg/Kg) = \left( \frac{Xo \times Vc}{Wm \times f} \right) \times Fd$$

Donde:

Xo = Concentración en curva de la muestra (mg/L)

Vc = Volumen de concentración (mL)

Wm = Peso de muestra (g)

f = Factor de Humedad

Fd = Factor de dilución

Para Adición y Duplicado de Adición:

$$PAH's (mg/Kg) = \left( \frac{(Xa - Xo) \times Vc}{Wm \times f} \right) \times Fd$$

Donde:

Xa = Concentración en curva de la adición (mg/L)

Xo = Concentración en curva de la muestra (mg/L)

Vc = Volumen de concentración (mL)

Wm = Peso de muestra (g)

f = Factor de Humedad

Fd = Factor de dilución

Para %R (Porcentaje de Recuperación) para los controles Adición y Duplicado de adición:

$$\% R = \left( \frac{Valor Real}{Valor Teorico} \right) \times 100\%$$

Donde los análisis o compuestos de estos controles se encuentran dentro de una recuperación de 70 – 130%.

Para % de Recuperación para el control de verificación de curva (CCV):

$$\% R = \left( \frac{\text{Valor Real}}{\text{Valor Teorico}} \right) \times 100\%$$

Donde los análisis o compuestos de este control se encuentran dentro de una recuperación de 80 – 120%.

Para % PDR (Porcentaje de Diferencia) para el Duplicado de Muestra y Duplicado de ID:

$$\%PDR = \left( \frac{V1 - V2}{\frac{V1 + V2}{2}} \right) \times 100\%$$

Donde:

V1 = Valor 1

V2 = Valor 2

El %PDR debe ser de 0 – 30%

Para Factor de Humedad:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(Pm \text{ húmeda} - (Pm \text{ seca} + placa - P \text{ placa})) \times 100}{(Pm \text{ húmeda})}$$

$$\% \text{ Peso seco} = 100 - \% \text{ Humedad}$$

$$\text{Factor de Humedad} = \% \text{ peso seco} / 100$$

Donde:

Pm Húmeda: Peso de muestra húmeda

Pm seca = Peso de muestra seca

P placa = Peso de placa

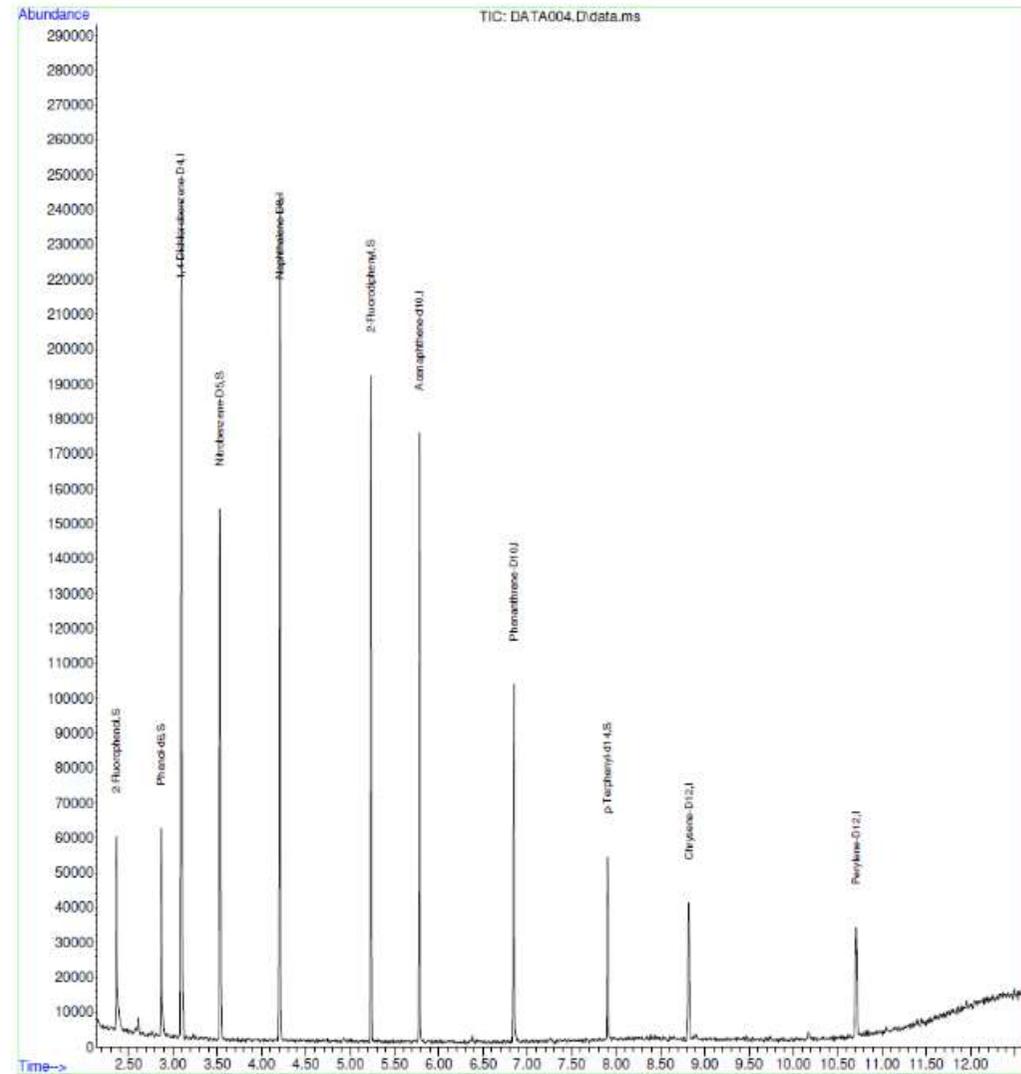
## Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA004.D  
 Acq On : 7 Sep 2017 10:36 pm  
 Operator :  
 Sample : PAHS S # BM  
 Misc :  
 ALS Vial : 4 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Sep 08 10:14:32 2017  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 10:12:51 2017  
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc Units	Dev(Min)
<b>Internal Standards</b>					
1) 1,4-Dichlorobenzene-D4	3.092	150	67915	0.80 mg/L	-0.03
4) Naphthalene-D8	4.208	136	103756	0.80 mg/L	-0.02
6) Acenaphthene-d10	5.782	162	21015m	0.80 mg/L	-0.01
10) Phenanthrene-D10	6.846	188	32177m	0.80 mg/L	0.00
13) Chrysene-D12	8.820	240	11418m	0.80 mg/L	0.00
21) Perylene-D12	10.708	264	9651m	0.80 mg/L	0.00
<b>System Monitoring Compounds</b>					
2) 2-Fluorophenol	2.366	112	20565m	0.80 mg/L	-0.03
3) Phenol-d6	2.869	99	20586m	0.67 mg/L	-0.02
5) Nitrobenzene-D5	3.533	82	52686m	0.98 mg/L	-0.02
8) 2-Fluorodiphenyl	5.238	172	52361m	0.99 mg/L	0.00
19) p-Terphenyl-d14	7.904	244	10009m	0.88 mg/L	0.00

Target Compounds	Qvalue
(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed	



A\_PAHS\_8270.m Mon Aug 12 13:46:55 2019

Page: 2

Figura N° 39: Reporte de Cuantificación y Cromatograma del Blanco de Método

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA005.D  
 Acq On : 7 Sep 2017 10:54 pm  
 Operator :  
 Sample : PAHS S # STD  
 Misc :  
 ALS Vial : 5 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Feb 07 12:43:44 2018  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Wed Feb 07 12:43:41 2018  
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
<b>Internal Standards</b>						
1) 1,4-Dichlorobenzene-D4	3.098	150	46687m	0.80	mg/L	0.00
4) Naphthalene-D8	4.208	136	65506m	0.80	mg/L	0.00
6) Acenaphthene-d10	5.782	162	15293m	0.80	mg/L	0.00
10) Phenanthrene-D10	6.846	188	64243m	0.80	mg/L	0.00
13) Chrysene-D12	8.820	240	13413m	0.80	mg/L	0.00
21) Perylene-D12	10.708	264	8771m	0.80	mg/L	0.00
<b>System Monitoring Compounds</b>						
2) 2-Fluorophenol	2.366	112	4369m	0.63	mg/L	0.00
3) Phenol-d6	2.869	99	7173m	0.75	mg/L	0.00
5) Nitrobenzene-D5	3.533	82	13842m	0.82	mg/L	0.00
8) 2-Fluorodiphenyl	5.232	172	23494m	0.83	mg/L	0.00
19) p-Terphenyl-d14	7.905	244	10702m	0.63	mg/L	0.00
<b>Target Compounds</b>						
7) Naphthalene	4.225	128	18370m	0.70	mg/L	Qvalue
9) Acenaphthylene	5.662	152	21274m	0.74	mg/L	
11) Acenaphthene	5.805	153	21330m	0.78	mg/L	
12) Fluorene	6.188	166	24133m	0.81	mg/L	
14) Phenanthrene	6.863	178	53703m	0.83	mg/L	
15) Anthracene	6.892	178	27260m	0.75	mg/L	
16) Carbazole	7.000	167	19356m	0.72	mg/L	
17) Fluoranthene	7.647	202	17687m	0.83	mg/L	
18) Pyrene	7.796	202	23241m	0.77	mg/L	
20) Benz[a]anthracene	8.803	228	8279m	0.83	mg/L	
22) Chrysene	8.849	228	11856m	0.72	mg/L	
23) Benzo[b]fluoranthene	10.210	252	11395m	0.72	mg/L	
24) Benzo[k]fluoranthene	10.239	252	11937m	0.81	mg/L	
25) Benzo[a]pyrene	10.634	252	10647m	0.74	mg/L	
26) Indeno[1,2,3-cd]pyrene	11.979	276	9404m	0.74	mg/L	
27) Dibenz[a,h]anthracene	12.013	278	6182m	0.85	mg/L	
28) Benzo[ghi]perylene	12.288	276	8598m	0.73	mg/L	

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

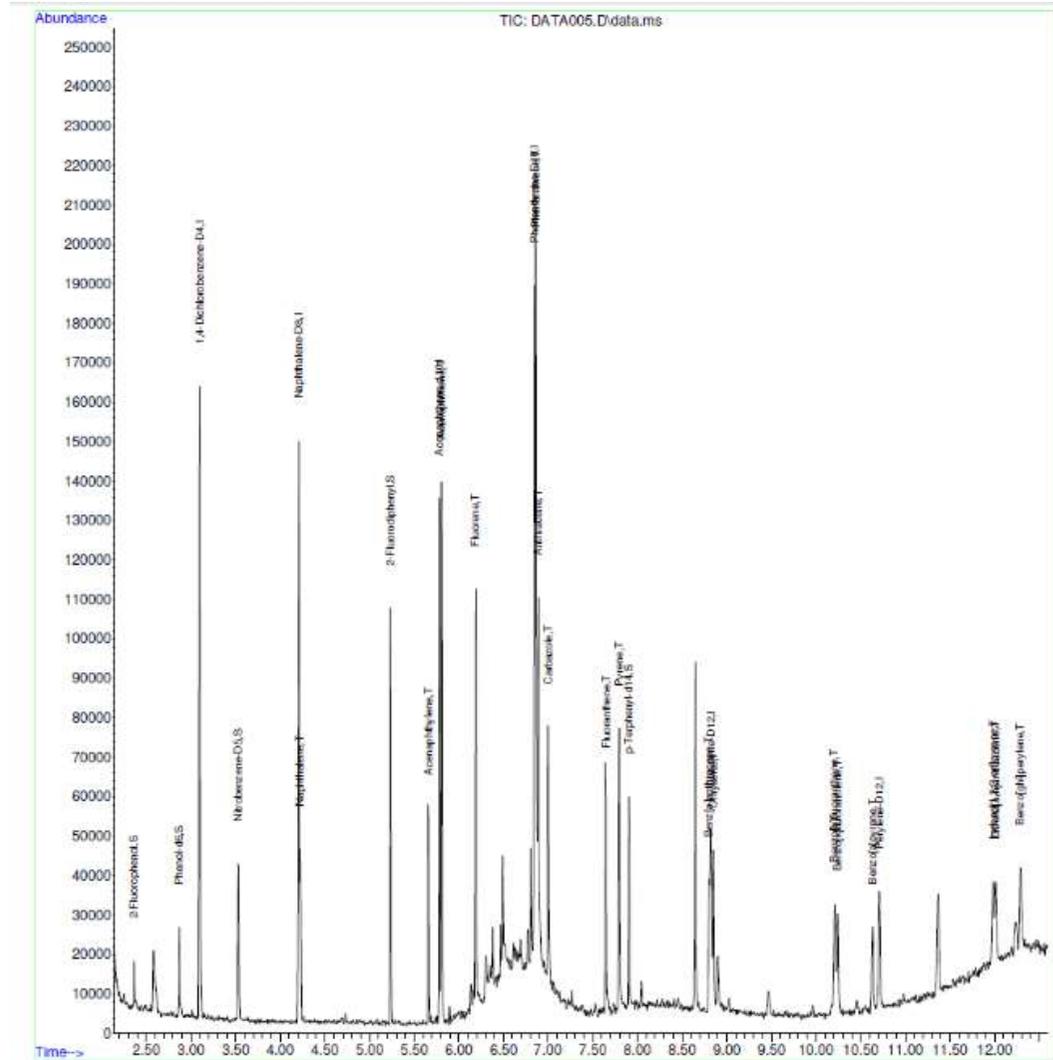


Figura N° 40: Reporte de Cuantificación y Cromatograma del Estándar de Método

Muestra	Placa	Pm-humeda	Pmsecarplaca	%humedad	% peso seco	Factor
PAHS 5 # ARENA CIJAWA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	100.0000	1.0000

Concentración de referencia del STD (mg/L)	0.00
--	------

Padres
5.0020
CC (mg/Kg std 01)
0.1067

COMPUESTOS HIDROCARBUROS POLICICLOS AROMATICOS	CAS NUMBER	PAHS 5 # BM				PAHS 5 # STD						
		Concentración Teórica surrogate (mg/L)	Volumen de Concentrado (mL)	Concentración surrogate (mg/L)	% RQ	Concentración Componente cruda (mg/L)	Concentración final de la muestra (mg/Kg)	Concentración Surrogate (mg/L)	% RQ	Concentración Componente cruda (mg/L)	Concentración Componente (mg/Kg)	% RQ
1,4-Diclorobenceno-D4	3855-82-1	---	2	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2-Fluorofenil	367-32-4	0.00	2	0.00	100.0	---	---	0.63	70.0	---	---	---
Fenol-D5	13127-68-3	0.00	2	0.67	63.0	---	---	0.75	93.0	---	---	---
Naftaleno-D6	146-65-2	---	2	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Nitrobenzeno-D5	435-60-0	0.00	2	0.98	122.5	---	---	0.62	102.5	---	---	---
Acenafieno-D8	15067-26-2	---	2	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Naftaleno	91-20-3	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.6368	0.0932	87.3
2-Fluorofenil	321-60-6	0.00	2	0.99	123.8	---	---	0.83	103.8	---	---	---
Acenafieno	208-96-8	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.7414	0.0966	82.6
Fenantreno-D10	157-22-2	---	2	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Acenafieno	83-32-3	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.7788	0.1035	97.3
Fluorano	86-73-7	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.6106	0.1061	101.3
Ciseno-D12	178-03-5	---	2	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fenantreno	85-01-8	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.8348	0.1113	104.3
Antraceno	120-12-7	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.7467	0.0956	93.3
Fluoranteno	206-44-0	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.8275	0.1103	103.4
Pireno	129-00-0	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.7716	0.1029	96.4
p-Tetera-D14	1718-51-0	0.60	2	0.66	110.0	---	---	0.65	78.0	---	---	---
Benzo(a)Antraceno	58-55-3	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.6301	0.1107	103.7
Perileno-D12	1520-96-3	---	2	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ciseno	218-01-9	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.7157	0.0954	89.4
Benzo(b)Fluoranteno	205-99-2	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.7187	0.0956	89.8
Benzo(k)Fluoranteno	207-06-9	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.8133	0.1064	101.6
Benzo(a)Pireno	50-32-6	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.7370	0.0903	82.1
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	153-39-5	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.7386	0.0966	92.3
Dibenz(a,h)Antraceno	53-70-3	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.8474	0.1130	105.9
Benzo(g,h)Perileno	391-24-2	---	2	---	---	0.0000	< 0.0005	---	---	0.7276	0.0970	90.9

Figura N° 41: Hoja de Reporte para los controles Blanco y Estándar de Método

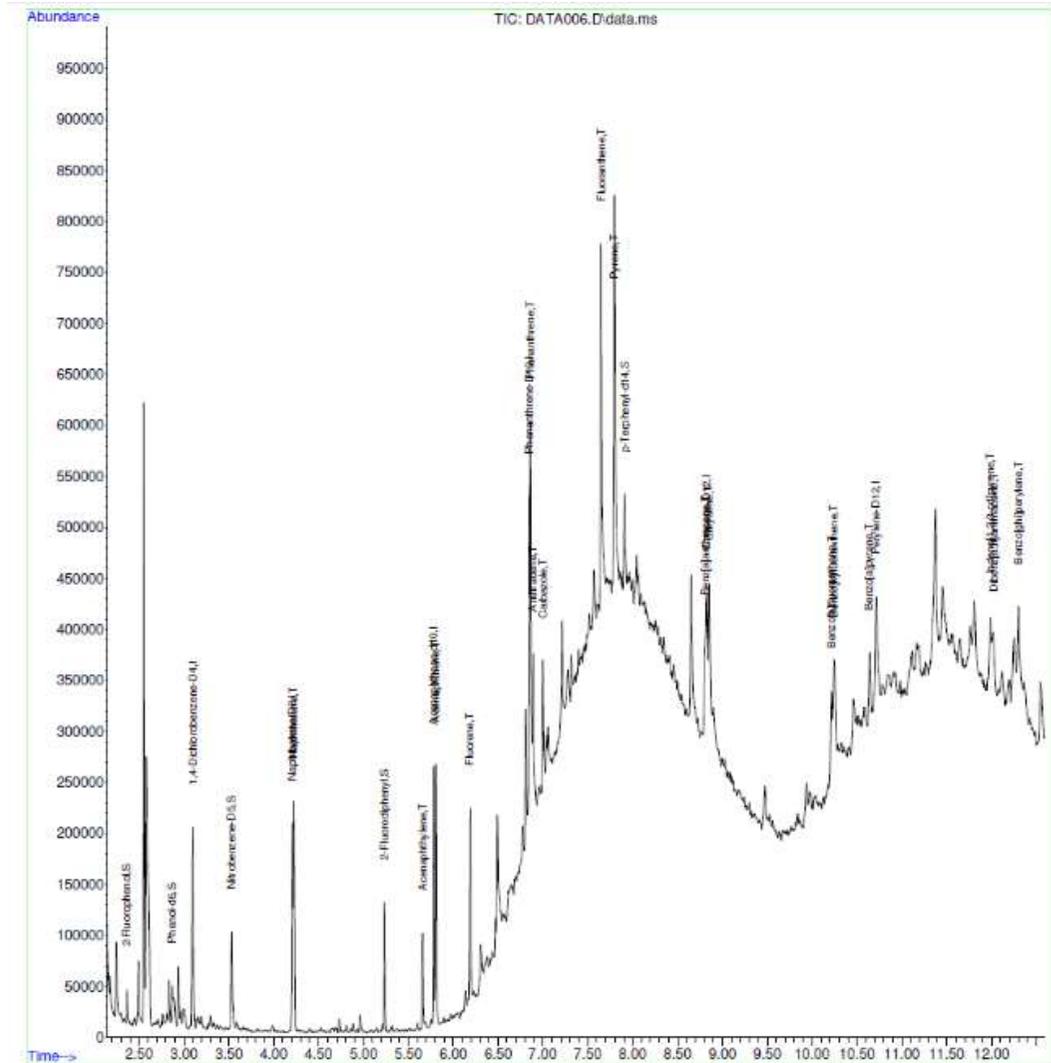
Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA006.D  
 Acq On : 7 Sep 2017 11:12 pm  
 Operator :  
 Sample : PAHS 5 # AD1  
 Misc :  
 ALS Vial : 6 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Sep 08 12:53:30 2017  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 12:53:29 2017  
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc Units	Dev(Min)
<b>Internal Standards</b>					
1) 1,4-Dichlorobenzene-D4	3.098	150	56584m	0.80 mg/L	-0.02
4) Naphthalene-D8	4.208	136	84573m	0.80 mg/L	-0.02
6) Acenaphthene-d10	5.782	162	29304m	0.80 mg/L	-0.01
10) Phenanthrene-D10	6.846	188	128474m	0.80 mg/L	0.00
13) Chrysene-D12	8.826	240	68915m	0.80 mg/L	0.00
21) Perylene-D12	10.714	264	45795m	0.80 mg/L	0.00
<b>System Monitoring Compounds</b>					
2) 2-Fluorophenol	2.366	112	9093m	0.74 mg/L	-0.03
3) Phenol-d6	2.869	99	11723m	0.68 mg/L	-0.02
5) Nitrobenzene-D5	3.533	82	31967m	0.90 mg/L	-0.02
8) 2-Fluorodiphenyl	5.232	172	33484m	0.61 mg/L	-0.01
19) p-Terphenyl-d14	7.910	244	24973m	0.79 mg/L	0.00
<b>Target Compounds</b>					
				Qvalue	
7) Naphthalene	4.225	128	99769m	0.93 mg/L	
9) Acenaphthylene	5.662	152	44689m	0.81 mg/L	
11) Acenaphthene	5.805	153	38232m	0.70 mg/L	
12) Fluorene	6.188	166	44221m	0.74 mg/L	
14) Phenanthrene	6.863	178	126960m	0.88 mg/L	
15) Anthracene	6.892	178	56687m	0.70 mg/L	
16) Carbazole	7.001	167	40148m	0.62 mg/L	
17) Fluoranthene	7.647	202	156479m	1.02 mg/L	
18) Pyrene	7.796	202	184275m	1.18 mg/L	
20) Benz[a]anthracene	8.809	228	45078m	0.84 mg/L	
22) Chrysene	8.854	228	71127m	0.82 mg/L	
23) Benzo[b]fluoranthene	10.216	252	39382m	0.92 mg/L	
24) Benzo[k]fluoranthene	10.245	252	66020m	0.86 mg/L	
25) Benzo[a]pyrene	10.640	252	42952m	0.93 mg/L	
26) Indeno[1,2,3-cd]pyrene	11.990	276	47662m	0.72 mg/L	
27) Dibenz[a,h]anthracene	12.019	278	26235m	0.71 mg/L	
28) Benzo[ghi]perylene	12.299	276	56181m	0.76 mg/L	

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



DA\_PAHS\_8270.m Mon Aug 12 13:59:11 2019

Page: 2

Figura N° 42: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Adición de muestra

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA008.D  
 Acq On : 7 Sep 2017 11:49 pm  
 Operator :  
 Sample : PAHS 5 # AD2  
 Misc :  
 ALS Vial : 8 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Sep 08 12:58:51 2017  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 12:53:29 2017  
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc Units	Dev(Min)
<b>Internal Standards</b>					
1) 1,4-Dichlorobenzene-D4	3.093	150	169706m	0.80 mg/L	-0.03
4) Naphthalene-D8	4.208	136	134015m	0.80 mg/L	-0.02
6) Acenaphthene-d10	5.782	162	42905m	0.80 mg/L	-0.01
10) Phenanthrene-D10	6.846	188	215415m	0.80 mg/L	0.00
13) Chrysene-D12	8.826	240	89998m	0.80 mg/L	0.00
21) Perylene-D12	10.714	264	74378m	0.80 mg/L	0.00
<b>System Monitoring Compounds</b>					
2) 2-Fluorophenol	2.366	112	25689m	0.69 mg/L	-0.03
3) Phenol-d6	2.869	99	30612m	0.60 mg/L	-0.02
5) Nitrobenzene-D5	3.533	82	39350m	0.69 mg/L	-0.02
8) 2-Fluorodiphenyl	5.233	172	55862m	0.70 mg/L	-0.01
19) p-Terphenyl-d14	7.910	244	40298m	1.00 mg/L	0.00
<b>Target Compounds</b>					
				Qvalue	
7) Naphthalene	4.225	128	151552m	0.97 mg/L	
9) Acenaphthylene	5.662	152	68298m	0.85 mg/L	
11) Acenaphthene	5.805	153	65349m	0.71 mg/L	
12) Fluorene	6.188	166	72082m	0.72 mg/L	
14) Phenanthrene	6.858	178	169039m	0.90 mg/L	
15) Anthracene	6.892	178	75110m	0.71 mg/L	
16) Carbazole	7.081	167	55925m	0.66 mg/L	
17) Fluoranthene	7.647	202	205954m	1.03 mg/L	
18) Pyrene	7.796	202	233165m	1.15 mg/L	
20) Benz[a]anthracene	8.809	228	58969m	0.84 mg/L	
22) Chrysene	8.855	228	118674m	0.84 mg/L	
23) Benzo[b]fluoranthene	10.216	252	63796m	0.92 mg/L	
24) Benzo[k]fluoranthene	10.245	252	102552m	0.82 mg/L	
25) Benzo[a]pyrene	10.640	252	68277m	0.91 mg/L	
26) Indeno[1,2,3-cd]pyrene	11.990	276	73847m	0.69 mg/L	
27) Dibenz[a,h]anthracene	12.019	278	41315m	0.69 mg/L	
28) Benzo[ghi]perylene	12.299	276	87102m	0.73 mg/L	

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

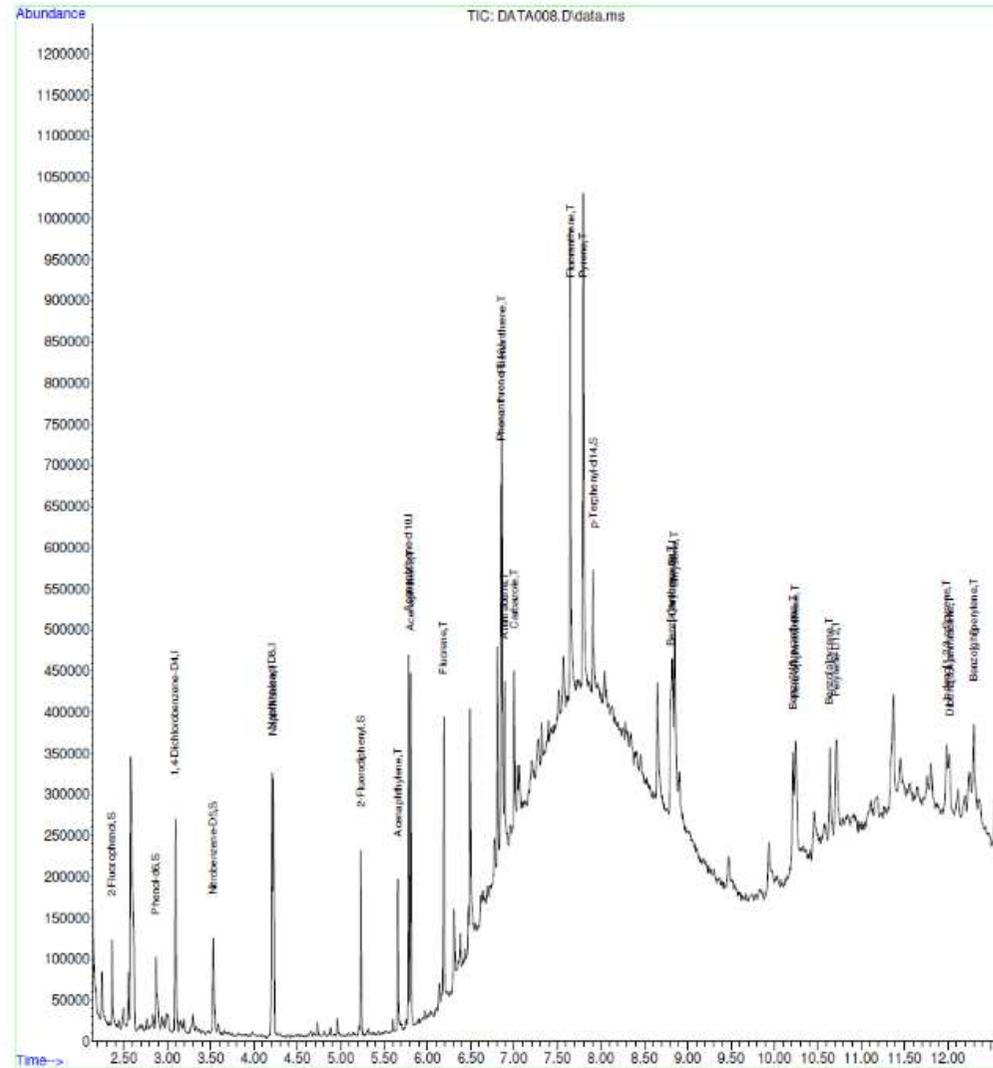


Figura N° 43: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Adición Duplicada de muestra

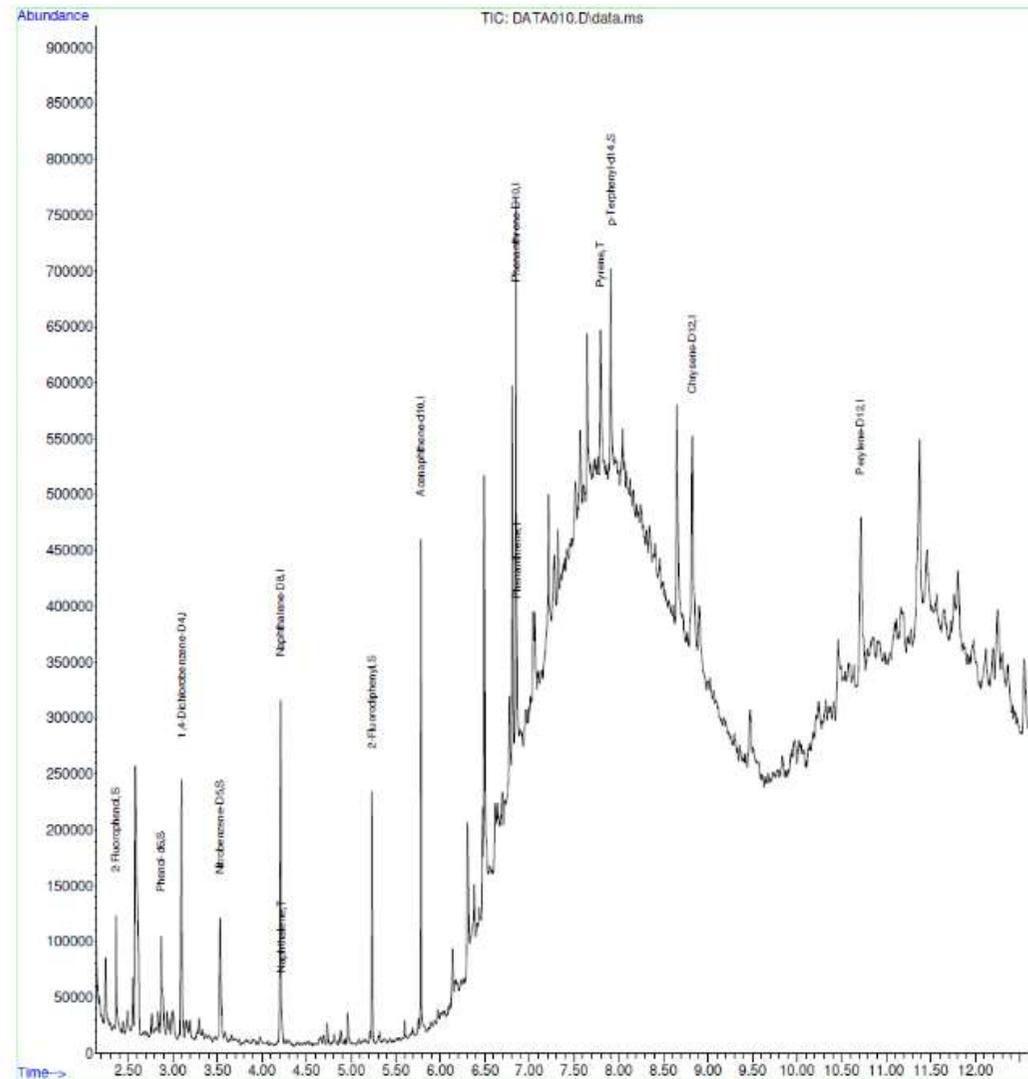
## Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA010.D  
 Acq On : 8 Sep 2017 12:25 am  
 Operator :  
 Sample : PAHS S # MUESTRA 1\_AD  
 Misc :  
 ALS Vial : 10 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Sep 08 16:01:42 2017  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 12:53:29 2017  
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIOn	Response	Conc Units	Dev(Min)
Internal Standards					
1) 1,4-Dichlorobenzene-D4	3.098	150	167948m	0.80 mg/L	-0.02
4) Naphthalene-D8	4.208	136	125998m	0.80 mg/L	-0.02
6) Acenaphthene-d10	5.782	162	51685m	0.80 mg/L	-0.01
10) Phenanthrene-D10	6.846	188	151174m	0.80 mg/L	0.00
13) Chrysene-D12	8.826	240	94142m	0.80 mg/L	0.00
21) Perylene-D12	10.714	264	61626m	0.80 mg/L	0.00
System Monitoring Compounds					
2) 2-Fluorophenol	2.366	112	30297m	0.83 mg/L	-0.03
3) Phenol-d6	2.869	99	38792m	0.75 mg/L	-0.02
5) Nitrobenzene-D5	3.533	82	38249m	0.72 mg/L	-0.02
8) 2-Fluorodiphenyl	5.232	172	59798m	0.62 mg/L	-0.01
19) p-Terphenyl-d14	7.910	244	39872m	0.94 mg/L	0.00
Target Compounds					
7) Naphthalene	4.225	128	7658m	0.02 mg/L	Qvalue
14) Phenanthrene	6.863	178	36765m	0.23 mg/L	
18) Pyrene	7.796	202	56404m	0.30 mg/L	

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



DA\_PAHS\_8270.m Mon Aug 12 14:05:30 2019

Page: 2

Figura N° 44: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Muestra 1

Muestra	Placa	Pm-humedad	Pmeca-placa	%humedad	%peso seco	Factor
PAHS # MUESTRA 1	18.275	2.4406	21.063	10.3631	81.6369	0.894

Padsion1	Padsion2	Pml
15.0021	14.9957	15.0249
CC (mg/Kg) AD-1	CC (mg/Kg) AD-2	
0.1006	0.1007	

COMPUSTOS HIDROCARBUROS POLICICLICOS AROMATICOS	CAS NUMBER	Concentración Tédica surogado (mg/L)	Volumen de Concentrado (ml)	Factor de dilucion	PAHS # MUESTRA 1				PAHS # AD1				PAHS # AD2				PRECISION (%RSD)		
					Concentración surogado (mg/L)	%RQ	Concentración Componente cruva (mg/L)	Concentración final de la muestra (mg/Kg)	Concentración Surogado (mg/L)	%RQ	Concentración Componente cruva (mg/L)	Concentración Componente (mg/Kg)	%RQ	Concentración Surogado (mg/L)	%RQ	Concentración Componente cruva (mg/L)		Concentración Componente (mg/Kg)	%RQ
14-Diclorobenceno-D4	3955-92-1	--	2	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2-Fluorofenol	367-12-4	0.80	2	1	0.83	103.8	--	--	0.74	92.5	--	--	0.69	86.3	--	--	--	--	--
Fenol-6	1327-89-3	0.80	2	1	0.75	93.8	--	--	0.68	85.0	--	--	0.69	86.3	--	--	--	--	--
Naftaleno-D8	146-85-2	--	2	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Nitrobeneno-D6	495-60-0	0.80	2	1	0.72	90.0	--	--	0.58	72.5	--	--	0.69	86.3	--	--	--	--	--
Acenafeno-4D	15067-26-2	--	2	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Naftaleno	91-20-3	--	2	1	--	--	0.0223	0.0036	--	--	0.9302	0.9519	113.6	--	--	0.9659	0.979	118.0	3.8
2-Fluorobifenil	32480-8	0.80	2	1	0.62	77.5	--	--	0.61	76.3	--	--	0.79	97.5	--	--	--	--	--
Acenafiteno	208-96-8	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.8002	0.8223	101.3	--	--	0.8490	0.867	106.1	4.7
Fenantheno-D10	807-22-2	--	2	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Acenafiteno	83-32-9	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.6977	0.7139	87.2	--	--	0.7193	0.732	88.9	2.0
Fluoreno	86-73-7	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.7446	0.7216	90.1	--	--	0.7245	0.7184	90.6	2.7
Crizeno-D12	179-03-5	--	2	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenantheno	85-01-8	--	2	1	--	--	0.2275	0.0371	--	--	0.8812	0.9438	115.8	--	--	0.8874	0.946	116.8	1.9
Antraeno	124-12-7	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.7025	0.7147	87.8	--	--	0.7135	0.7166	88.2	1.6
Fluoranteno	208-44-0	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	1.076	0.962	127.3	--	--	1.0259	0.926	123.2	0.8
Pireno	129-00-0	--	2	1	--	--	0.2598	0.4489	--	--	1.1839	0.933	110.6	--	--	1.1485	0.976	116.1	3.0
p-Tetera-D14	178-51-0	0.80	2	1	0.94	117.5	--	--	0.79	98.8	--	--	1.00	125.0	--	--	--	--	--
Benzo (a) Antraeno	56-55-3	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.9425	0.9376	115.4	--	--	0.9441	0.939	115.5	0.2
Perileno-D12	1521-96-3	--	2	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Crizeno	218-01-9	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.8153	0.8301	101.9	--	--	0.8362	0.846	104.5	2.6
Benzo (b) Fluoranteno	215-99-2	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.5213	0.5105	63.2	--	--	0.5152	0.5162	64.9	0.2
Benzo (k) Fluoranteno	217-06-9	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.9605	0.9405	117.5	--	--	0.9217	0.946	113.0	4.3
Benzo (a) Pireno	50-32-8	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.9320	0.922	115.5	--	--	0.9136	0.943	114.2	1.9
Indeno (1,2,3-cd) Pireno	193-39-5	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.7199	0.7176	90.0	--	--	0.6994	0.7130	86.5	4.0
Dibenzo (a,h) Antraeno	53-76-3	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0009	--	--	0.7123	0.7163	89.1	--	--	0.6945	0.7135	86.8	2.4
Benzo (ghi) Perileno	181-24-2	--	2	1	--	--	0.0000	< 0.0006	--	--	0.7612	0.7243	95.2	--	--	0.7330	0.7198	91.7	2.7

Figura N° 45: Hoja de Reporte para la Muestra 1, Adición y Duplicado de Adición

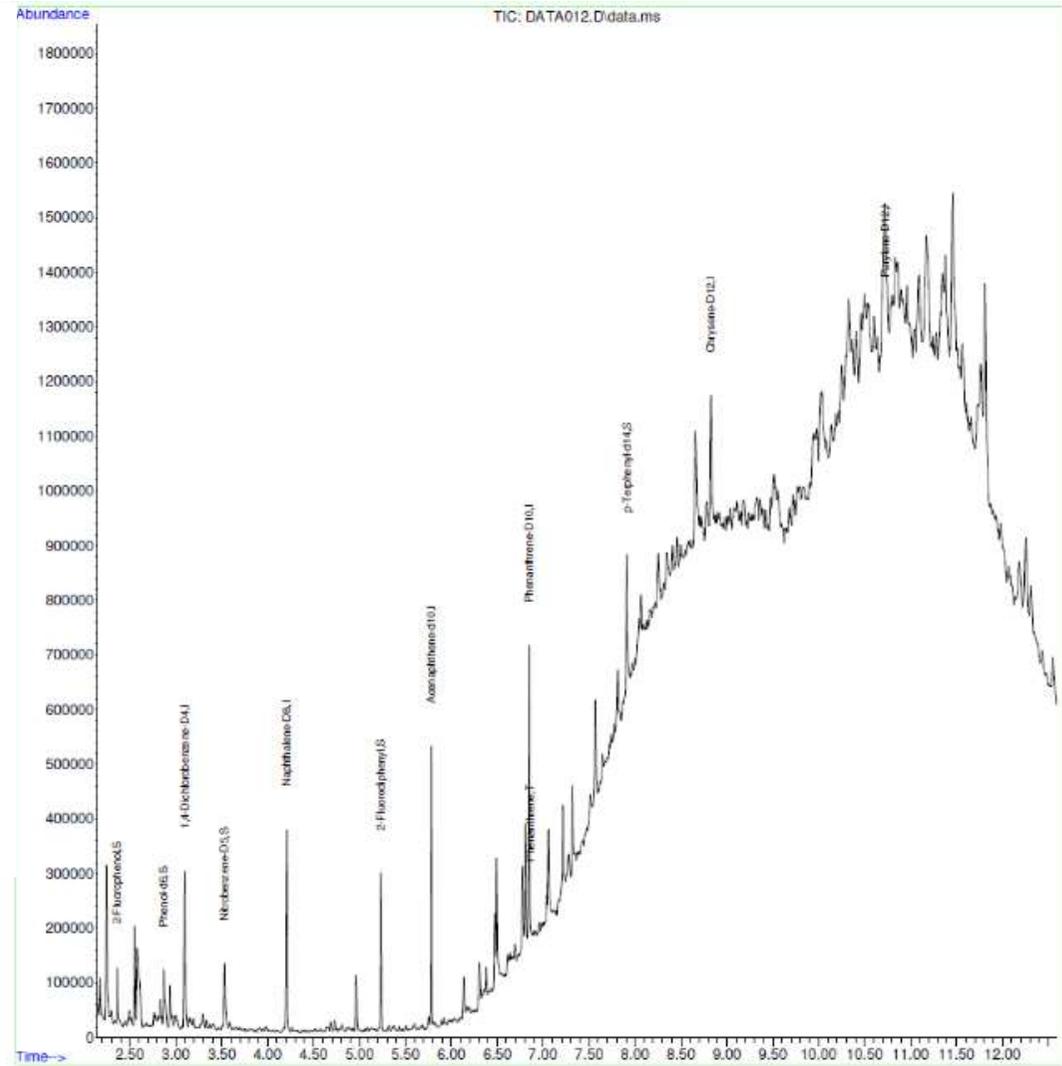
## Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA012.D  
 Acq On : 8 Sep 2017 1:01 am  
 Operator :  
 Sample : PAHS 5 # MUESTRA 2  
 Misc :  
 ALS Vial : 12 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Sep 09 10:18:46 2017  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 16:12:49 2017  
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc Units	Dev(Min)
-----					
Internal Standards					
1) 1,4-Dichlorobenzene-D4	3.098	150	83399	0.80 mg/L	0.00
4) Naphthalene-D8	4.208	136	159764m	0.80 mg/L	0.00
6) Acenaphthene-d10	5.782	162	63362m	0.80 mg/L	0.00
10) Phenanthrene-D10	6.846	188	150654m	0.80 mg/L	0.00
13) Chrysene-D12	8.826	240	128099m	0.80 mg/L	0.00
21) Perylene-D12	10.720	264	75427m	0.80 mg/L	0.00
-----					
System Monitoring Compounds					
2) 2-Fluorophenol	2.366	112	32093m	0.91 mg/L	0.00
3) Phenol-d6	2.869	99	36727m	0.73 mg/L	0.00
5) Nitrobenzene-D5	3.533	82	41902m	0.62 mg/L	0.00
8) 2-Fluorodiphenyl	5.232	172	72456m	0.61 mg/L	0.00
19) p-Terphenyl-d14	7.910	244	77809m	0.95 mg/L	0.00
-----					
Target Compounds					
14) Phenanthrene	6.858	178	7552m	0.08 mg/L	Qvalue
-----					

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



DA\_PAHS\_8270.m Mon Aug 12 14:10:04 2019

Page: 2

Figura N° 46: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Muestra 2

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA014.D  
 Acq On : 8 Sep 2017 1:37 am  
 Operator :  
 Sample : PAHS S # MUESTRA 2\_DUP  
 Misc :  
 ALS Vial : 14 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Sep 09 10:27:38 2017  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 16:12:49 2017  
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
<b>Internal Standards</b>						
1) 1,4-Dichlorobenzene-D4	3.098	150	143664m	0.80	mg/L	0.00
4) Naphthalene-D8	4.208	136	160860m	0.80	mg/L	0.00
6) Acenaphthene-d10	5.782	162	73723m	0.80	mg/L	0.00
10) Phenanthrene-D10	6.846	188	170138m	0.80	mg/L	0.00
13) Chrysene-D12	8.826	240	195003m	0.80	mg/L	0.00
21) Perylene-D12	10.720	264	65840m	0.80	mg/L	0.00
<b>System Monitoring Compounds</b>						
2) 2-Fluorophenol	2.366	112	57192m	0.95	mg/L	0.00
3) Phenol-d6	2.869	99	69438m	0.80	mg/L	0.00
5) Nitrobenzene-D5	3.533	82	64602m	0.95	mg/L	0.00
8) 2-Fluorodiphenyl	5.232	172	131912m	0.97	mg/L	0.00
19) p-Terphenyl-d14	7.910	244	105510m	0.84	mg/L	0.00
<b>Target Compounds</b>						
14) Phenanthrene	6.858	178	12236m	0.08	mg/L	Qvalue

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

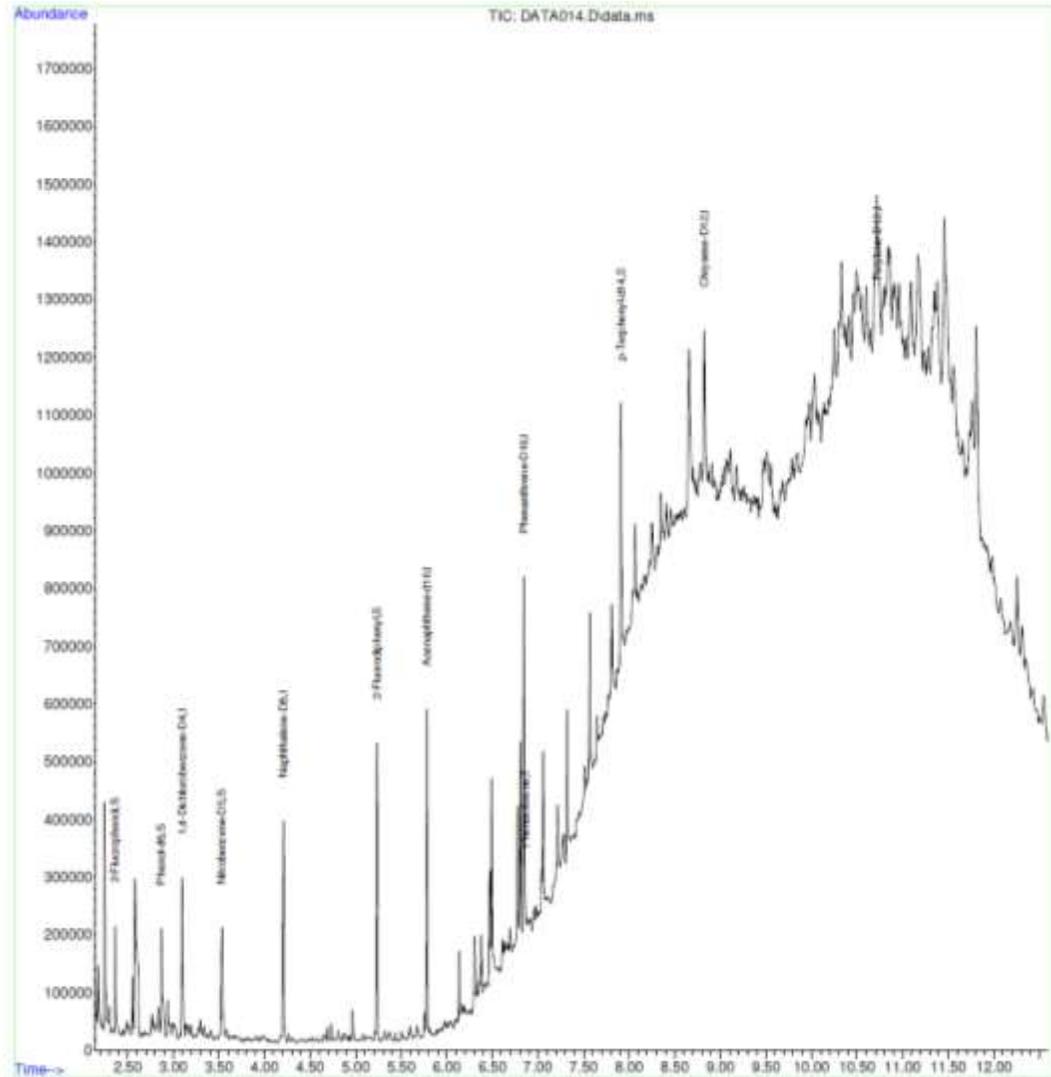


Figura N° 47: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de Duplicado de Muestra

Muestra	Fp/ placa	Fm-humeda	Fm-seca-placa	%humedad	% peso seco	Factor
PAHS#MUESTRA 2	19.0405	3.4620	21.8232	19.6216	80.3784	0.8036

F m2	F duplicado
15.0036	15.0065

COMPUESTOS HIDROCARBUROS POLICICLOS AROMATICOS	CAS NUMBER	Concentración Técnica surrogado (mg/L)	Volumen de Concentrado (mL)	Factor de dilución	PAHS#MUESTRA 2				PAHS#DUPLICADO				PRECISION (%RPO)	
					Concentración surrogado (mg/L)	%RQ	Concentración Componente curva (mg/L)	Concentración final de la muestra (mg/kg)	Concentración Surrogado (mg/L)	%RQ	Concentración Componente curva (mg/L)	Concentración Componente (mg/kg)		
1,4-Diclorobenceno-D4	3855-82-1	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-Fluorofenol	367-12-4	0.80	2	1	0.91	113.8	—	—	0.95	118.8	—	—	—	—
Fenol-d6	13117-88-3	0.80	2	1	0.73	91.3	—	—	0.80	100.0	—	—	—	—
Naftaleno-D8	1246-65-2	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzeno-D5	4165-60-0	0.80	2	1	0.62	77.5	—	—	0.95	118.8	—	—	—	—
Aceftaleno-d10	15067-26-2	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Naftaleno	91-20-3	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
2-Fluorobifenil	321-60-8	0.80	2	1	0.61	76.3	—	—	0.97	121.3	—	—	—	—
Aceftaleno	208-96-8	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Fenantreno-D10	1517-22-2	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aceftaleno	83-32-9	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Fluoréno	86-73-7	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Criseno-D12	1719-03-5	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fenantreno	85-01-6	—	2	1	—	—	0.0782	0.0130	—	—	0.0799	0.0132	1.5	—
Antraceno	120-12-7	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Fluoranteno	206-44-0	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Pireno	129-00-0	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
p-Terfenil-D14	1718-51-0	0.80	2	1	0.95	118.8	—	—	0.84	105.0	—	—	—	—
Benzo (a) Antraceno	56-55-3	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Perileno-D12	1520-86-3	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Criseno	218-01-8	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Benzo (b) Fluoranteno	205-99-2	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Benzo (k) Fluoranteno	207-08-8	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Benzo (a) Pireno	50-32-8	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Indeno (1,2,3-cd) Pireno	193-39-5	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Dibenz (a,h) Antraceno	53-70-3	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0009	—	—	0.0000	<0.0009	0.0	—
Benzo (g,h,i) Perileno	191-24-2	—	2	1	—	—	0.0000	<0.0006	—	—	0.0000	<0.0006	0.0	—

Figura N° 48: Hoja de Reporte para la Muestra 2 y Duplicado de Muestra

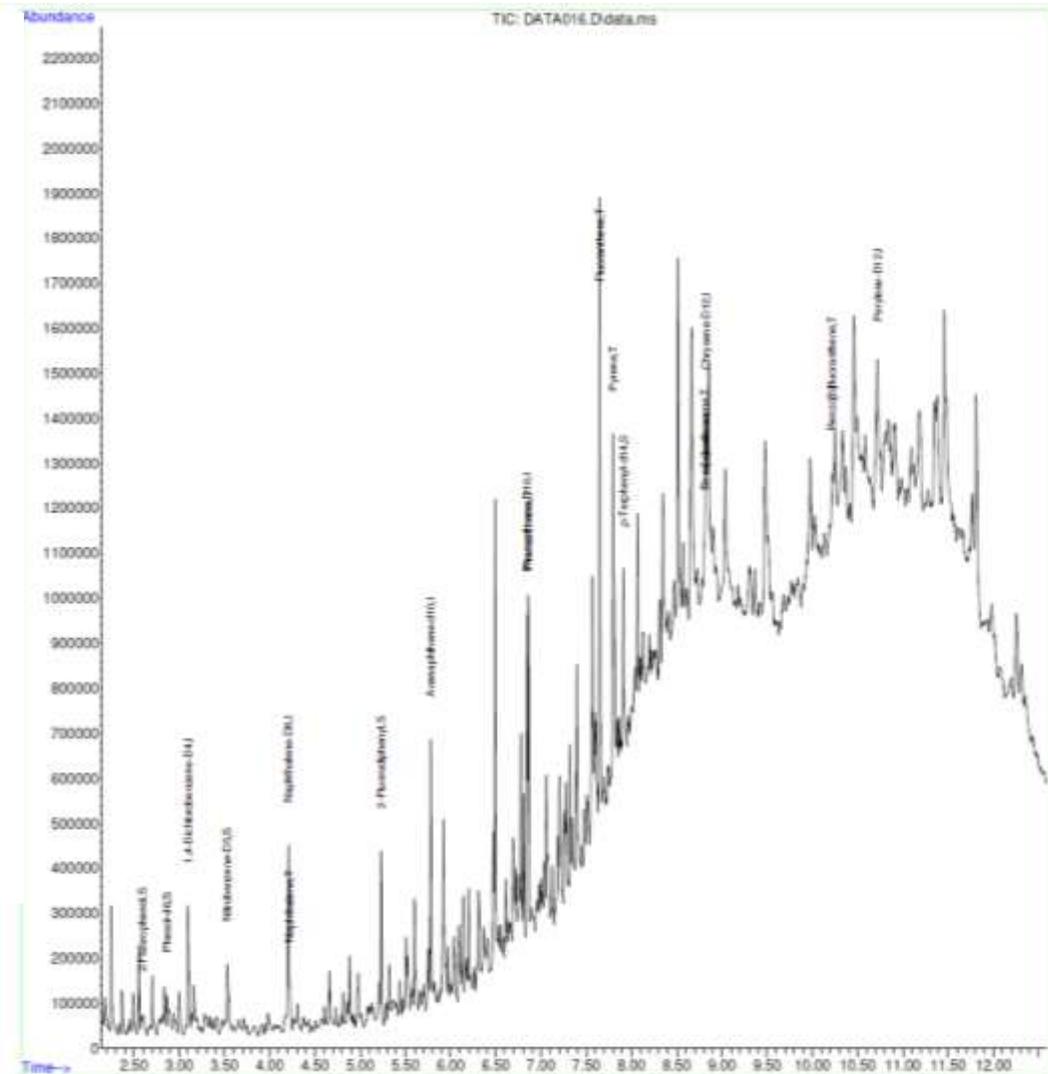
## Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA016.D  
 Acq On : 8 Sep 2017 2:13 am  
 Operator :  
 Sample : PAHS 5 # MUESTRA 3  
 Misc :  
 ALS Vial : 16 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Sep 09 10:37:28 2017  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 16:12:49 2017  
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
Internal Standards						
1) 1,4-Dichlorobenzene-D4	3.098	150	76050m	0.80	mg/L	0.00
4) Naphthalene-D8	4.208	136	162539m	0.80	mg/L	0.00
6) Acenaphthene-d10	5.782	162	82396m	0.80	mg/L	0.00
10) Phenanthrene-D10	6.846	188	189229m	0.80	mg/L	0.00
13) Chrysene-D12	8.826	240	196596m	0.80	mg/L	0.00
21) Perylene-D12	10.720	264	97822m	0.80	mg/L	0.00
System Monitoring Compounds						
2) 2-Fluorophenol	2.600	112	22006m	0.66	mg/L	0.23
3) Phenol-d6	2.869	99	27502m	0.61	mg/L	0.00
5) Nitrobenzene-D5	3.533	82	46504m	0.67	mg/L	0.00
8) 2-Fluorodiphenyl	5.233	172	98912m	0.64	mg/L	0.00
19) p-Terphenyl-d14	7.910	244	101007m	0.80	mg/L	0.00
Target Compounds						
7) Naphthalene	4.225	128	36201m	0.10	mg/L	Qvalue
14) Phenanthrene	6.863	178	245580m	0.61	mg/L	
17) Fluoranthene	7.647	202	420235m	0.96	mg/L	
18) Pyrene	7.796	202	225480m	0.53	mg/L	
20) Benz[a]anthracene	8.809	228	53209m	0.35	mg/L	
23) Benzo[b]fluoranthene	10.222	252	88146m	0.96	mg/L	

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed



DA\_PAHS\_8270.m Mon Aug 12 17:06:58 2019

Page: 2

Figura N° 49: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Muestra 3

Muestra	Pipeta	Peso-humeda	Proscapla	Humedad	% peso seco	Factor
PAHS 3#MUESTRA 3	19.1236	2.9685	21.7821	10.4430	89.5570	0.8956

PARAMETRO	PAHS 3#MUESTRA 3										
COMPUESTOS HIDROCARBUROS POLICICLICOS AROMATICOS	CAS NUMBER	Limite de Detección	Concentración teorica Surogado (mg/L)	Peso Muestra (g)	Volumen de Concentrado (mL)	Factor de dilución	Concentración Surogado 1 (mg/L)	% RDS	Concentración en la Curva (mg/L)	Concentración Muestra (mg/kg)	Concentración final de la muestra (mg/kg)
1,4-Diclorobenceno-D4	885-02-1	--	--	15.0210	2	1	--	--	--	--	--
2-Fluorfenol	867-12-4	--	0.80	15.0210	2	1	0.66	82.5	--	--	--
Fenol-06	13117-68-3	--	0.80	15.0210	2	1	0.63	76.3	--	--	--
Naftaleno-08	1146-65-2	--	--	15.0210	2	1	--	--	--	--	--
Nitrobenzeno-05	4165-60-0	--	0.80	15.0210	2	1	0.67	82.8	--	--	--
Acenafeno-d10	18067-28-3	--	--	15.0210	2	1	--	--	--	--	--
Naftaleno	91-20-3	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.1035	0.0154	0.0154
2-Fluorotifenil	321-40-6	--	0.80	15.0210	2	1	0.64	80.0	--	--	--
Acenafiteno	206-96-8	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.0000	0.0000	0.0000
Fenantreno-D10	1417-22-2	--	--	15.0210	2	1	--	--	--	--	--
Acenafeno	83-22-9	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.0000	0.0000	0.0000
Fluoreno	86-73-7	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.0000	0.0000	0.0000
Crizeno-D12	1719-03-6	--	--	15.0210	2	1	--	--	--	--	--
Fenantreno	85-01-8	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.6142	0.0913	0.0913
Antraceno	120-12-7	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.0000	0.0000	0.0000
Fluoranteno	206-44-0	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.9555	0.1421	0.1421
Pireno	129-00-0	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.6332	0.0793	0.0793
p-Terfenil-D14	1718-51-0	--	0.80	15.0210	2	1	0.80	100.0	--	--	--
Benzo (a) Antraceno	56-95-3	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.3321	0.0513	0.0513
Perileno-D12	1520-94-3	--	--	15.0210	2	1	--	--	--	--	--
Crizeno	218-01-9	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (b) Fluoranteno	205-99-1	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.9406	0.1428	0.1428
Benzo (k) Fluoranteno	207-08-9	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (a) Pireno	50-32-8	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.0000	0.0000	0.0000
Indeno (1,2,3-cd) Pireno	193-39-5	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.0000	0.0000	0.0000
Dibenz (a,h) Antraceno	53-70-3	0.0009	--	15.0210	2	1	--	--	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (g,h,i) Perileno	191-24-2	0.0006	--	15.0210	2	1	--	--	0.0000	0.0000	0.0000

Figura N° 50: Hoja de Reporte para la Muestra 3

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MASSHUNTER\GCMS\1\DATA\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA018.D  
 Acq On : 8 Sep 2017 2:50 am  
 Operator :  
 Sample : PAHS 5 # MUESTRA 4  
 Misc :  
 ALS Vial : 18 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Sep 09 12:26:43 2017  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 16:12:49 2017  
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc Units	Dev(Min)
<b>Internal Standards</b>					
1) 1,4-Dichlorobenzene-D4	3.098	150	95116m	0.80 mg/L	0.00
4) Naphthalene-D8	4.208	136	126364m	0.80 mg/L	0.00
6) Acenaphthene-d10	5.782	162	76999m	0.80 mg/L	0.00
10) Phenanthrene-D10	6.846	188	161758m	0.80 mg/L	0.00
13) Chrysene-D12	8.826	240	150463m	0.80 mg/L	0.00
21) Perylene-D12	10.714	264	56839m	0.80 mg/L	0.00
<b>System Monitoring Compounds</b>					
2) 2-Fluorophenol	2.366	112	25964m	0.62 mg/L	0.00
3) Phenol-d6	2.869	99	38293m	0.67 mg/L	0.00
5) Nitrobenzene-D5	3.533	82	45864m	0.86 mg/L	0.00
8) 2-Fluorodiphenyl	5.232	172	92734m	0.64 mg/L	0.00
19) p-Terphenyl-d14	7.910	244	93068m	0.97 mg/L	0.00
<b>Target Compounds</b>					
9) Acenaphthylene	5.662	152	7610m	0.05 mg/L	Qvalue
15) Anthracene	6.892	178	26828m	0.12 mg/L	
17) Fluoranthene	7.647	202	20506m	0.02 mg/L	
18) Pyrene	7.796	202	27404m	0.12 mg/L	

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

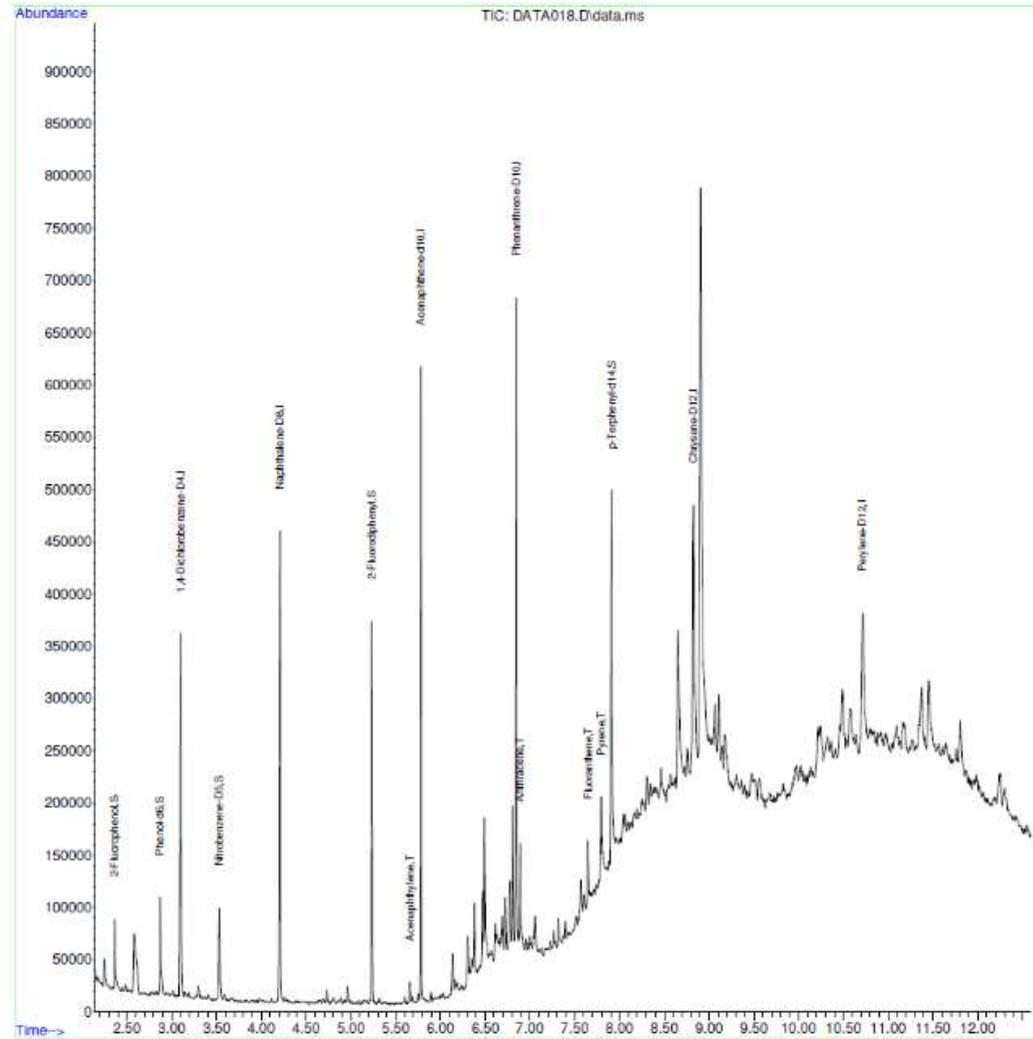


Figura N° 51: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Muestra 4

Muestra	Pp/aca	Pm-humeda	Pm-seca/placa	Nhumedad	% peso seco	Factor
FAHS5 #MUESTRA 4	18.3625	3.0251	21.0475	11.2426	88.7574	0.8876

PARAMETRO	PAHS 5 #MUESTRA 4										
COMPUESTOS HIDROCARBUROS POLICICLICOS AROMATICOS	CAS NUMBER	Limite de Detección	Concentración teorica Surrogado (mg/L)	Peso Muestra (g)	Volumen de Concentrado (mL)	Factor de dilución	Concentración Surrogado 1 (mg/L)	% RQS	Concentración en la Curva (mg/L)	Concentración Muestra (mg/Kg)	Concentración final de la muestra (mg/Kg)
1,4-Diclorobenceno-D4	3855-82-1	—	—	15.0241	2	1	—	—	—	—	—
2-Fluorofenil	367-12-4	—	0.80	15.0241	2	1	0.62	77.5	—	—	—
Fenol-d5	13127-88-3	—	0.80	15.0241	2	1	0.67	83.8	—	—	—
Naftaleno-D8	1146-65-2	—	—	15.0241	2	1	—	—	—	—	—
Nitrobenzeno-D5	4165-60-0	—	0.80	15.0241	2	1	0.86	107.5	—	—	—
Acenafteno-d10	15067-26-2	—	—	15.0241	2	1	—	—	—	—	—
Naftaleno	91-20-3	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
2-Fluorobifenil	321-60-8	—	0.80	15.0241	2	1	0.64	80.0	—	—	—
Acenaftileno	208-96-8	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0489	0.0073	0.0073
Fenantreno-D10	1517-22-1	—	—	15.0241	2	1	—	—	—	—	—
Acenafteno	83-32-9	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Fluorano	86-73-7	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Criseño-D12	1719-09-5	—	—	15.0241	2	1	—	—	—	—	—
Fenantreno	85-01-8	0.0005	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Antraceno	120-12-7	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.1159	0.0174	0.0174
Fluoranteno	206-44-0	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0218	0.0033	0.0033
Flireno	129-00-0	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.1221	0.0183	0.0183
p-Terfenil-D14	1718-51-0	—	0.80	15.0241	2	1	0.97	121.3	—	—	—
Benzo (a) Antraceno	56-55-3	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Perileno-D12	1520-86-3	—	—	15.0241	2	1	—	—	—	—	—
Criseño	218-01-9	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (b) Fluoranteno	205-99-2	0.0005	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (k) Fluoranteno	207-08-9	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (a) Flireno	50-31-8	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Indeno (1,2,3-cd) Flireno	193-39-5	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Dibenzo (a,h) Antraceno	53-70-3	0.0009	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (g,h,i) Perileno	191-24-2	0.0006	—	15.0241	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000

Figura N° 52: Hoja de Reporte para la Muestra 4

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA020.D  
 Acq On : 8 Sep 2017 3:26 am  
 Operator :  
 Sample : PAHS 5 # MUESTRA 5  
 Misc :  
 ALS Vial : 20 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Sep 09 12:36:37 2017  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 16:12:49 2017  
 Response via : Initial Calibration

Compound	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
<b>Internal Standards</b>						
1) 1,4-Dichlorobenzene-D4	3.098	150	64466m	0.80	mg/L	0.00
4) Naphthalene-D8	4.208	136	81110m	0.80	mg/L	0.00
6) Acenaphthene-d10	5.782	162	42444m	0.80	mg/L	0.00
10) Phenanthrene-D10	6.846	188	135609m	0.80	mg/L	0.00
13) Chrysene-D12	8.826	240	129827m	0.80	mg/L	0.00
21) Perylene-D12	10.714	264	39587m	0.80	mg/L	0.00
<b>System Monitoring Compounds</b>						
2) 2-Fluorophenol	2.366	112	25793m	0.95	mg/L	0.00
3) Phenol-d6	2.869	99	26123m	0.68	mg/L	0.00
5) Nitrobenzene-D5	3.533	82	26753m	0.78	mg/L	0.00
8) 2-Fluorodiphenyl	5.238	172	63619m	0.81	mg/L	0.00
19) p-Terphenyl-d14	7.910	244	73328m	0.88	mg/L	0.00
<b>Target Compounds</b>						
9) Acenaphthylene	5.662	152	5154m	0.06	mg/L	Qvalue
15) Anthracene	6.892	178	23567m	0.12	mg/L	
17) Fluoranthene	7.647	202	19179m	0.03	mg/L	
18) Pyrene	7.796	202	26971m	0.13	mg/L	

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

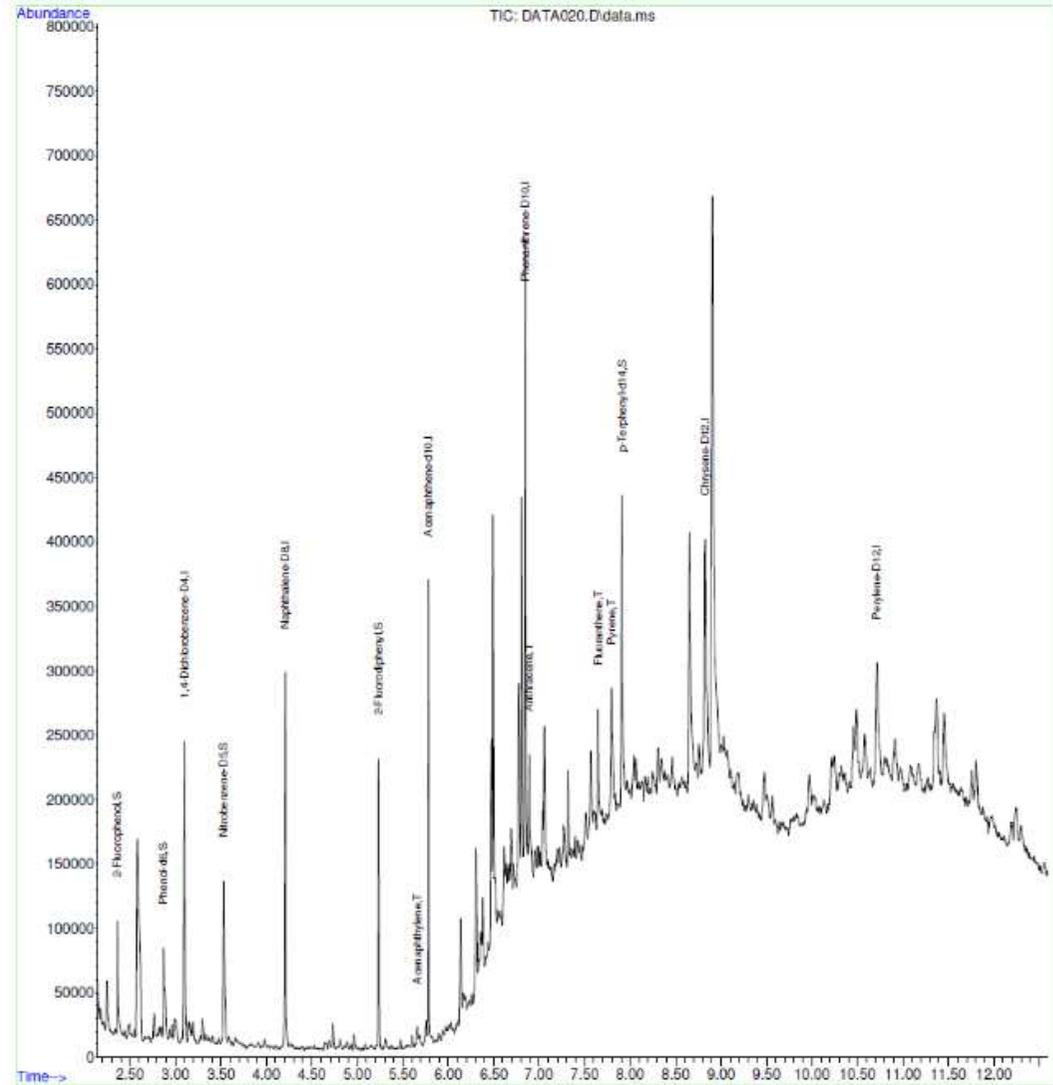


Figura N° 53: Reporte de Cuantificación y Cromatograma de la Muestra 5

Muestra	Pplaca	Pm-humeda	Pmseca+placa	%humedad	% peso seco	Factor
PAHS # MUESTRA 5	18.9815	2.8875	21.5512	11.0061	88.9939	0.8899

PARAMETRO	PAHS # MUESTRA 5										
COMPUESTOS HIDROCARBUROS POLICICLICOS AROMATICOS	CAS NUMBER	Limite de Detección	Concentración teorica Surrogado (mg/L)	Peso Muestra [g]	Volumen de Concentrado (mL)	Factor de dilución	Concentración Surrogado 1 (mg/L)	% RQS	Concentración en la Curva (mg/L)	Concentración Muestra (mg/Kg)	Concentración final de la muestra (mg/Kg)
1,4-Diclorobenceno-D4	3855-82-1	—	—	15.0158	2	1	—	—	—	—	—
2-Fluorofenol	367-12-4	—	0.80	15.0158	2	1	0.95	118.8	—	—	—
Fenol-d6	13127-88-3	—	0.80	15.0158	2	1	0.68	85.0	—	—	—
Naftaleno-D6	1146-65-2	—	—	15.0158	2	1	—	—	—	—	—
Nitrobenceno-D5	4165-60-0	—	0.80	15.0158	2	1	0.78	97.5	—	—	—
Acenafteno-D10	15067-26-2	—	—	15.0158	2	1	—	—	—	—	—
Naftaleno	91-20-3	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
2-Fluorobifenil	321-60-8	—	0.80	15.0158	2	1	0.81	101.3	—	—	—
Acenaftileno	208-96-8	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0560	0.0084	0.0084
Fenantreno-D10	1517-22-2	—	—	15.0158	2	1	—	—	—	—	—
Acenafteno	83-32-9	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Fuoreno	86-73-7	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Criseno-D12	1719-03-5	—	—	15.0158	2	1	—	—	—	—	—
Fenantreno	85-01-8	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Antraceno	120-12-7	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.1232	0.0184	0.0184
Fluoranteno	206-44-0	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0261	0.0039	0.0039
Pireno	129-00-0	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.1290	0.0193	0.0193
p-Terfenil-D14	1718-51-0	—	0.80	15.0158	2	1	0.88	110.0	—	—	—
Benzo (a) Antraceno	56-55-3	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Perileno-D12	1520-96-3	—	—	15.0158	2	1	—	—	—	—	—
Criseno	218-01-9	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (b) Fluoranteno	205-98-2	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (k) Fluoranteno	207-08-9	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (a) Pireno	50-32-6	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Indeno [1,2,3-cd] Pireno	193-39-5	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Dibenzo (a,h) Antraceno	53-70-3	0.0009	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000
Benzo (g,h,i) Perileno	191-24-2	0.0006	—	15.0158	2	1	—	—	0.0000	0.0000	0.0000

Figura N° 54: Hoja de Reporte para la Muestra 5

Tabla N° 8

*Evaluación de Linealidad de la Curva de Calibración de PAH's*

Compuestos	r <sup>2</sup>	Constant term	Linear term
<b>Naftaleno</b>	0,997	6,811 x 10 <sup>2</sup>	2,87
<b>Acenaftileno</b>	1,000	7,537 x 10 <sup>3</sup>	1,493
<b>Acenafteno</b>	0,998	1,435 x 10 <sup>3</sup>	30,396
<b>Fluoreno</b>	0,998	-1,046 x 10 <sup>2</sup>	30,811
<b>Fenantreno</b>	0,999	-1,148 x 10 <sup>1</sup>	1,777
<b>Antraceno</b>	0,999	5,099 x 10 <sup>2</sup>	80,786
<b>Fluoranteno</b>	0,998	8,947 x 10 <sup>2</sup>	1,715
<b>Pireno</b>	0,999	-1,044 x 10 <sup>1</sup>	1,877
<b>Benzo (a) Antraceno</b>	0,999	-4,568 x 10 <sup>3</sup>	60,254
<b>Criseno</b>	0,999	-9,526 x 10 <sup>2</sup>	1,618
<b>Benzo (b) Fluoranteno</b>	0,999	-1,041 x 10 <sup>1</sup>	80,371
<b>Benzo (k) Fluoranteno</b>	0,998	-2,804 x 10 <sup>2</sup>	1,366
<b>Benzo (a) Pireno</b>	0,999	-6,960 x 10 <sup>2</sup>	80,648
<b>Indeno (1,2,3-cd) Pireno</b>	1,000	-1,692 x 10 <sup>1</sup>	1,345
<b>Dibenzo (a,h) Antraceno</b>	0,998	-1,228 x 10 <sup>1</sup>	70,813
<b>Benzo (g,h,i) Perileno</b>	0,997	-2,764 x 10 <sup>1</sup>	1,580

Tabla N° 9

*Precisión de método PAH's (Adición y Duplicado de Adición)*

Compuestos	Concentración de componente AD	Concentración de componente D-AD	Precisión (%)
<b>Naftaleno</b>	0,1519	0,1578	3,8
<b>Acenaftileno</b>	0,1323	0,1387	4,7
<b>Acenafteno</b>	0,1139	0,1162	2,0
<b>Fluoreno</b>	0,1216	0,1184	2,7
<b>Fenantreno</b>	0,1439	0,1466	1,9
<b>Antraceno</b>	0,1147	0,1166	1,6
<b>Fluoranteno</b>	0,1662	0,1676	0,8
<b>Pireno</b>	0,1933	0,1876	3,0
<b>Benzo (a) Antraceno</b>	0,1376	0,1379	0,2
<b>Criseno</b>	0,1331	0,1366	2,6
<b>Benzo (b) Fluoranteno</b>	0,1505	0,1502	0,2
<b>Benzo (k) Fluoranteno</b>	0,1405	0,1346	4,3
<b>Benzo (a) Pireno</b>	0,1522	0,1493	1,9
<b>Indeno (1,2,3-cd) Pireno</b>	0,1176	0,1130	4,0
<b>Dibenzo (a,h) Antraceno</b>	0,1163	0,1135	2,4
<b>Benzo (g,h,i) Perileno</b>	0,1243	0,1198	3,7

Tabla N° 10

*Exactitud de método PAH's (Concentración de Control Estándar)*

Compuestos	Concentración Teórica (mg/Kg)	Concentración Real (mg/Kg)	Recuperación (%)
<b>Naftaleno</b>	0,1067	0,0932	87,3
<b>Acenaftileno</b>	0,1067	0,0988	92,6
<b>Acenafteno</b>	0,1067	0,1038	97,3
<b>Fluoreno</b>	0,1067	0,1081	101,3
<b>Fenantreno</b>	0,1067	0,1113	104,3
<b>Antraceno</b>	0,1067	0,0995	93,3
<b>Fluoranteno</b>	0,1067	0,1103	103,4
<b>Pireno</b>	0,1067	0,1029	96,4
<b>Benzo (a) Antraceno</b>	0,1067	0,1107	103,7
<b>Criseno</b>	0,1067	0,0954	89,4
<b>Benzo (b) Fluoranteno</b>	0,1067	0,0958	89,8
<b>Benzo (k) Fluoranteno</b>	0,1067	0,1084	101,6
<b>Benzo (a) Pireno</b>	0,1067	0,0983	92,1
<b>Indeno (1,2,3-cd) Pireno</b>	0,1067	0,0985	92,3
<b>Dibenzo (a,h) Antraceno</b>	0,1067	0,1130	105,9
<b>Benzo (g,h,i) Perileno</b>	0,1067	0,0970	90,9

Tabla N° 11

*Reproducibilidad de CCV (Verificación de Curva de Calibración)*

Compuestos	Concentración Conocida (mg/L)	Concentración CCV (Dia 1) (mg/L)	Recuperación CCV (Dia 1) (%)	Concentración CCV (Dia 2) (mg/L)	Recuperación CCV (Dia 2) (%)
<b>Naftaleno</b>	0,800	0,804	100,5	0,858	107,3
<b>Acenaftileno</b>	0,800	0,817	102,1	0,745	93,1
<b>Acenafteno</b>	0,800	0,863	107,9	0,819	102,4
<b>Fluoreno</b>	0,800	0,811	101,4	0,766	95,8
<b>Fenantreno</b>	0,800	0,806	100,8	0,803	100,4
<b>Antraceno</b>	0,800	0,816	102,0	0,795	99,4
<b>Fluoranteno</b>	0,800	0,762	95,3	0,804	100,5
<b>Pireno</b>	0,800	0,814	101,8	0,795	99,4

<b>Benzo (a) Antraceno</b>	0,800	0,839	104,9	0,830	103,8
<b>Criseno</b>	0,800	0,767	95,9	0,838	104,8
<b>Benzo (b) Fluoranteno</b>	0,800	0,807	100,9	0,808	101
<b>Benzo (k) Fluoranteno</b>	0,800	0,777	97,1	0,824	103
<b>Benzo (a) Pireno</b>	0,800	0,798	99,8	0,809	101,1
<b>Indeno (1,2,3-cd) Pireno</b>	0,800	0,843	105,4	0,826	103,3
<b>Dibenzo (a,h) Antraceno</b>	0,800	0,806	100,8	0,811	101,4
<b>Benzo (g,h,i) Perileno</b>	0,800	0,776	97,0	0,842	105,3

Tabla N° 12

*Resultados en zona de muestreo*

Compuestos	Muestra 1 (mg/Kg)	Muestra 2 (mg/Kg)	Muestra 3 (mg/Kg)	Muestra 4 (mg/Kg)	Muestra 5 (mg/Kg)
<b>Naftaleno</b>	0,0036	0	0,0154	0	0
<b>Acenaftileno</b>	0	0	0	0,0073	0,0084
<b>Acenafteno</b>	0	0	0	0	0
<b>Fluoreno</b>	0	0	0	0	0
<b>Fenantreno</b>	0,0371	0,0130	0,0913	0	0
<b>Antraceno</b>	0	0	0	0,0174	0,0184
<b>Fluoranteno</b>	0	0	0,1421	0,0033	0,0039
<b>Pireno</b>	0,0489	0	0,0793	0,0183	0,0193
<b>Benzo (a) Antraceno</b>	0	0	0,0523	0	0
<b>Criseno</b>	0	0	0	0	0
<b>Benzo (b) Fluoranteno</b>	0	0	0,1428	0	0
<b>Benzo (k) Fluoranteno</b>	0	0	0	0	0
<b>Benzo (a) Pireno</b>	0	0	0	0	0
<b>Indeno (1,2,3-cd) Pireno</b>	0	0	0	0	0
<b>Dibenzo (a,h) Antraceno</b>	0	0	0	0	0
<b>Benzo (g,h,i) Perileno</b>	0	0	0	0	0



Figura N° 55: Comportamiento de muestras en la Zona de Muestreo

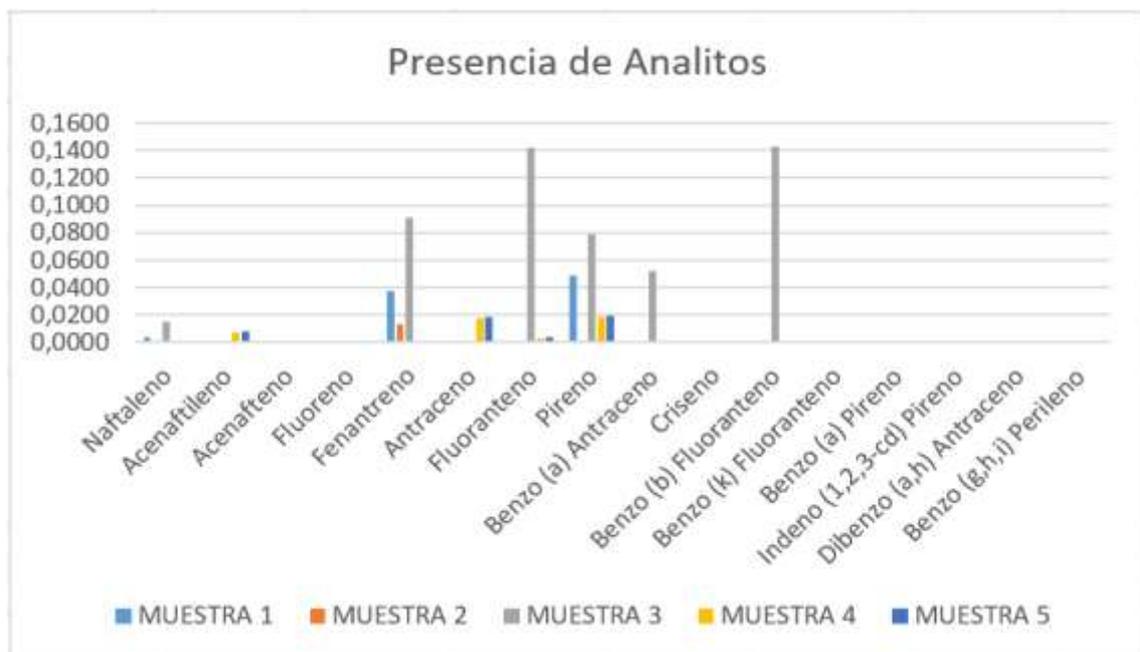


Figura N° 56: Presencia de analitos en la Zona de Muestreo

Tabla N° 13

*Porcentaje de abundancia de compuestos en la zona de investigación*

Compuestos	% Abundancia
<b>Naftaleno</b>	11.1
<b>Acenaftileno</b>	11.1
<b>Acenafteno</b>	0.0
<b>Fluoreno</b>	0.0
<b>Fenantreno</b>	16.7
<b>Antraceno</b>	11.1
<b>Fluoranteno</b>	16.7
<b>Pireno</b>	22.2
<b>Benzo (a) Antraceno</b>	5.6
<b>Criseno</b>	0.0
<b>Benzo (b) Fluoranteno</b>	5.6
<b>Benzo (k) Fluoranteno</b>	0.0
<b>Benzo (a) Pireno</b>	0.0
<b>Indeno (1,2,3-cd) Pireno</b>	0.0
<b>Dibenzo (a,h) Antraceno</b>	0.0
<b>Benzo (g,h,i) Perileno</b>	0.0

## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados lo basamos bajo parámetros de calidad y una interpretación de los resultados analíticos.

### 5.1 Linealidad

- Se realizó 9 puntos de curva de diferentes concentraciones, considerando el punto medio para hacer reconocimiento como punto de verificación para la curva. La cantidad de puntos y concentraciones de la curva, *ver Tabla N° 4*, son definidas por la persona que realiza el análisis, la curva debe tener más de 5 puntos y es de tipo lineal, también existe otro tipo de regresión como cuadrática pero los valores son más bajos que la lineal. La respuesta de las concentraciones es proporcional con los valores de la concentración y como no hubo ninguna ambigüedad, por ello se aceptó la curva.
- En la *Tabla N° 8*, se observa que experimentalmente se comprobó la linealidad y los coeficientes de regresión, teniendo un  $r^2$  mayores a 0.99 como sugiere Environmental Protection Agency. (EPA). para los 16 analitos o compuestos de PAHS's. A través del software de determinación de curva se halló el término constante y término lineal donde se demostró el comportamiento de los compuestos.

### 5.2 Precisión

- Dentro de los resultados se evaluó la precisión a todos los análisis, este se hizo efectivo entre la adición y duplicado de adición, para realizar la evaluación se

consideró la concentración del componente final de cada uno, obteniendo un resultado entre 0.2-4.7% como se visualiza en la *Tabla N° 9*.

- Los resultados en la *Tabla N° 9* muestran al benzo(b)fluoranteno con 0.2% como el valor de precisión más bajo, mientras el acenaftileno tiene el valor de 4.7% siendo este la máxima precisión dentro de todos los analitos. Estos valores son aceptables puesto que son menores a un 30% esto dependerá también del comportamiento de cada analito en la muestra.

### 5.3 Exactitud

- En la *Tabla N° 10* se analizó la concentración real entre la concentración teórica y dio como resultado experimental un porcentaje de recuperación medido en el control de calidad estándar (STD). El rango de recuperación establecido es de 87.3-105.9%.
- Los resultados en la *Tabla N° 10* de exactitud se considera que el naftaleno obtuvo un 87.3% siendo este el más bajo entre todos y el dibenzo(a,h)antraceno con 105.9% siendo considerado como mayor porcentaje entre los analitos de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

### 5.4 Reproducibilidad

- Se realizó un comparativo entre los resultados de verificación de curva (CCV) que contiene todos los analitos de PAH's de una concentración conocida, con respecto a una evaluación dada en un diferente día como se observa en la *Tabla N° 11*.

- Los valores que muestra la *Tabla N° 11* para el CCV (Día 1) en cuanto porcentaje fue entre 95.9% a 107.9% y el CCV (Día 2) en porcentaje fue 93.9% a 106.4%, en ambos casos cumplió el criterio establecido de 80-120% garantizando la reproducibilidad en el método.

### 5.5 Interpretación de resultados

- En la *Figura N° 41* se observa la hoja de reporte para controles del Blanco de Método que reportó valores de recuperación en los análisis del surrugado y para el Estándar de Método reportó recuperaciones para los análisis de surrugado y para los análisis de PAH's, estando entre 87.3-105.9%
- En la *Figura N° 45* se observa la hoja de reporte de la Muestra 1, donde se detectó valor para los análisis: Naftaleno, Fenantreno, Pireno y para la Adición y Duplicado de Adición se obtuvo una buena escala de recuperación para cada análisis incluyendo aquellos que dieron valor para la muestra a la que se le hizo la adición (Muestra 1). Entre la Adición y Duplicado de Adición cumplió su %PDR entre 0.2–4.7%.
- En la *Figura N° 48* se observa la hoja de reporte de la Muestra 2, donde se detectó valor para el análisis Fenantreno y se observa la hoja de reporte para el Duplicado de Muestra valor en el análisis Fenantreno, siendo 1,5% de %PDR entre la muestra original (Muestra 2) y su duplicado.
- En la *Figura N° 50* se observa la hoja de reporte de la Muestra 3, donde se detectó valor para los análisis: Naftaleno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno,

Benzo(a)antraceno y Benzo(b)fluoranteno. Debido a la interferencia de la matriz se observó que la recuperación de los analitos del surrogado fue relativamente bajo.

- En la *Figura N° 52* se observa la hoja de reporte de la Muestra 4, donde se detectó valor para los analitos: Acenaftileno, Antraceno, Fluoranteno y Pireno. Debido a la interferencia de la matriz se observó que la recuperación de 3 analitos del surrogado fue relativamente bajo y la recuperación de 2 analitos fue considerablemente alta.
- En la *Figura N° 54* se observa la hoja de reporte de la Muestra 5, donde se detectó valor para los analitos: Acenaftileno, Antraceno, Fluoranteno y Pireno, debido a la interferencia de la matriz se observó que la recuperación de 2 analitos fue considerablemente alta. Para este punto de muestreo se detectó la presencia de los mismos analitos que del punto de Muestreo 4 con lo cual se corroboró que son duplicados de ID.
- Los valores reportados en la zona de muestreo dieron diferentes concentraciones en mg/Kg para diferentes analitos como muestra la *Tabla N° 12*, algunos de ellos no existen en la zona y otros fueron inexistentes, pero también existen analitos como el benzo(b)fluoranteno que obtuvo un valor 0.1428 mg/Kg siendo este el de mayor abundancia entre las muestras, seguida por el fluoranteno con 0.1421 mg/Kg.
- Se realizaron graficas que muestran el comportamiento de los analitos en cada punto de muestreo *Figura N° 55* reflejando en que punto de muestreo hay mayor cantidad de analitos siendo este la Muestra 3. Así mismo la distribución de analitos

en la zona muestreada *Figura N° 56* se observa que el analíto Pireno tiene mayor presencia en toda la zona de muestreo.

- Según los resultados reportados de los analitos identificados en esta investigación son desestimados para los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para suelos, lo que conlleva a que no se considere como zona afectada, pero el Distrito de Manseriche es una potencial zona en riesgo y muy posiblemente a más adelante en ser declarada esta zona emergencia ambiental. Sin dejar de lado que los niveles de detección para el ECA deberían reducirse y así poder tener un mejor control en toda esta zona.

### **5.6 Comparación con otras investigaciones**

Por ejemplo, Maza Ily encontró la presencia de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en zonas frías de los Andes como el fluoranteno reporta un valor relativamente alto y para el benzo(ghi)perileno reporta un incremento de concentración por temporadas en las muestras de suelos en la zona de Tíclio, estos compuestos son los que más predominan en el estudio y se asocia a una contaminación de tipo pirolítica. Mientras que en esta investigación se encontró mayor presencia de pireno y mayor concentración de benzo(b)fluoranteno y fluoranteno en los suelos de la zona de muestreo de la comunidad Nativa de Nueva Alegría. Esto debido a que se realizó en diferentes lugares de toma de muestra y utilizaron el método para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos por HPLC.

## VI. CONCLUSIONES

- La validación del método EPA 8270D para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en suelos fue corroborada con los parámetros de linealidad, precisión, exactitud y reproducibilidad, los cuales demostraron que el método es rápido, seguro y confiable, en tal sentido los resultados que se obtengan son confiables.
- Los resultados obtenidos mostraron que en la zona de estudio existe concentraciones de naftaleno, acenaftileno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno y benzo(b)fluoranteno, determinándose así la presencia de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el suelo de la comunidad nativa Nueva Alegría del distrito de Manseriche, Provincia Datem del Marañón, Región Loreto, no obstante, están por debajo de los límites máximos permisibles del ECA Suelo.
- De los 16 compuestos analizados de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, en la muestra 3 se encuentran presentes: fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno. Dentro de la zona de investigación se evidencio un 22.2% de abundancia del compuesto pireno siendo este el compuesto predominante, seguidos del fenantreno con 16.7% y el fluoranteno con 16.7%. El compuesto con mayor concentración en mg/Kg en la zona de investigación es el benzo(b)fluoranteno con 0.1428 mg/Kg, seguido del fluoranteno con 0.1421 mg/Kg.

## VII. RECOMENDACIONES

- Para complementar el estudio sería adecuado realizar un estudio de aguas en la comunidad Nativa Nueva Alegría. El método Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos también podría ser determinado a través de un HPLC acoplada en masas con una técnica de extracción recomendada para el tipo de instrumentación.
- Se puede utilizar una alternativa de extracción de suelos utilizando un ultrasonido Method 3550C Ultrasonic Extraction, siendo esta otra técnica eficaz donde se utiliza una menor cantidad de solvente orgánico, pero involucraría una mayor cantidad de tiempo de extracción.
- Para ampliar la investigación se puede realizar un estudio general de Hidrocarburos Totales de Petróleo, lo que daría un perfil en traza del C10-C40, para esto se puede utilizar un Cromatógrafo de Gases con detector FID (detector de ionización de llama).

## VIII. REFERENCIAS

- Agilent Technologies (2015). *Operation Manual*. Wilmington, United States of America: Agilent Technologies, Inc.
- Benavides, J., Quintero, G., Guevara, A., Jaimes, D., Gutiérrez, S. & Miranda, J. (2006). Bioremediación de suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo. *Nova, volumen 4*, 83 - 88.
- Callupe, N. (2018) *Determinación de la toxicidad en Suelos contaminados por Hidrocarburos mediante bioensayos con semillas de lechuga (Lactuca sativa L.), cebolla (Allium cepa L.) y rabanito (Raphanus sativus L.)* (Tesis de Pregrado). Universidad Nacional Agraria de la Selva, Perú.
- Blumberg, L. (2010). *Temperature-Programmed Gas Chromatography*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co KGaA.
- Del Aguila, C. (2018) *Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAPs) en material particulado de la ciudad de Lima* (Tesis de Pregrado). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú.
- Environmental Protection Agency. (2007). *Method 3546: Microwave Extraction, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. Recuperado de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3546.pdf>

- Environmental Protection Agency. (2014). *Method 8270D Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. Recuperado de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-8270d.pdf>
- Fernández, E. (2018) *Nivel de concentración de petróleo en el sedimento y su relación con macroinvertebrados bentónicos en la bahía interior de Puno* (Tesis de Pregrado). Universidad Nacional del Antiplano, Perú.
- Frank, W. (2003). Assessing the Potencial of Persistent Organic Chemicals for Long-Range Transport and Accumulation in Polar Regions. *American Chemical Society, volumen 2*, 1344 - 1351.
- Gelboin, H. & TS' O P. (1981). *Polycyclic Hydrocarbons and Cancer*. New York, United States of America: Academic Press.
- Grob, R. & Barry, E. (Ed.). (2004). *Modern Practice of Gas Chromatography*. New Jersey, United States of America: John Wiley & Sons.
- Hernández, R., Fernández, C. & Baptista P. (1991). *Metodología de la Investigación Científica*, Buenos Aires, Argentina: Mc Graw Hill.
- Kitson, F., Larsen, B. & McEwen, C. (1996). *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*. California, United States of America: Academic Press.

- Loayza, P. (2016) *Tratamiento químico del petróleo crudo que se transporta a través del Oleoducto Norperuano* (Tesis de Pregrado) Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú.
- MacLeod, M., McKone, T., Foster, K., Maddalena, R., Parkerton, T. & Mackay, D. (2004). Applications of Contaminant Fate and Biocumulation Model in Assessing Ecological Risks of Chemicals: A Case Study for Gasoline Hydrocarbons. *American Chemical Society, volumen 3*, 6225 - 6233.
- Maza, I. (2013) *Estudio e Implementación de Metodologías para el análisis de Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos en zonas remotas frías de los Andes Peruanos* (Tesis de Maestría). Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú.
- McNair, H. & Miller, J. (Ed.). (2009). *Techniques in Analytical Chemistry*. New Jersey, United States of America: John Wiley & Sons.
- Miller, J. & Miller, J. (Ed.). (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Madrid, España: Prentice Hall.
- Ministerio del Ambiente (2017). *Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo*. Recuperado de [http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2017/12/DS\\_011-2017-MINAM.pdf](http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2017/12/DS_011-2017-MINAM.pdf)
- Ministerio del Ambiente (2014). *Guía para muestreo de suelos - En el marco del Decreto Supremo N° 002-2013-MINAM, Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para*

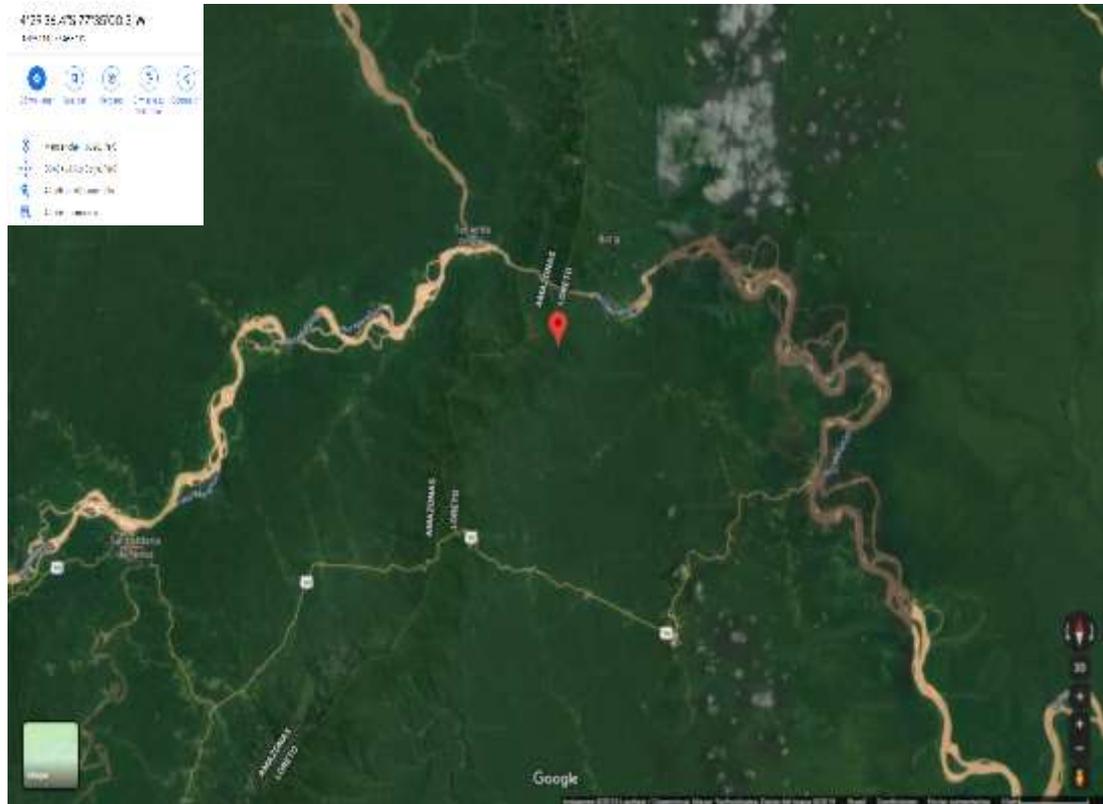
*Suelo. Ministerio del Ambiente.* Recuperado de <http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2018/07/GUIA-PARA-EL-MUESTREO-DE-SUELO.pdf>

- Rivera, L. & Escudero, F. (2019). Biorremediación frente al derrame de Hidrocarburos en la Amazonia peruana. Universidad Peruana de Las Américas, *volumen 1*, 1 - 7.
- Valcarcel, M. & Gomez, A. (1988) *Técnicas Analíticas de Separación*. Ed. Reverte, Barcelona, España

## IX. ANEXOS

### Anexo N°1:

Ubicación satelital del distrito de Manseriche, coordenadas  $4^{\circ}29'36.4''\text{S}$   $77^{\circ}35'00.3''\text{W}$ , en decimal 4.493444, -77.583411.



*Figura N° 57: Ubicación satelital del distrito de Manseriche*



*Figura N° 58: Centro de control y Zona de muestreo*

**Anexo N°2:**

Cuando el equipo es encendido automáticamente nos aparece la ventana de MS temperaturas donde se da clic en apply, aquí la temperatura de la fuente y cuadropolo elevan su temperatura hasta llegar a estabilizarse, se considera el setpoint y se cierra la ventana.

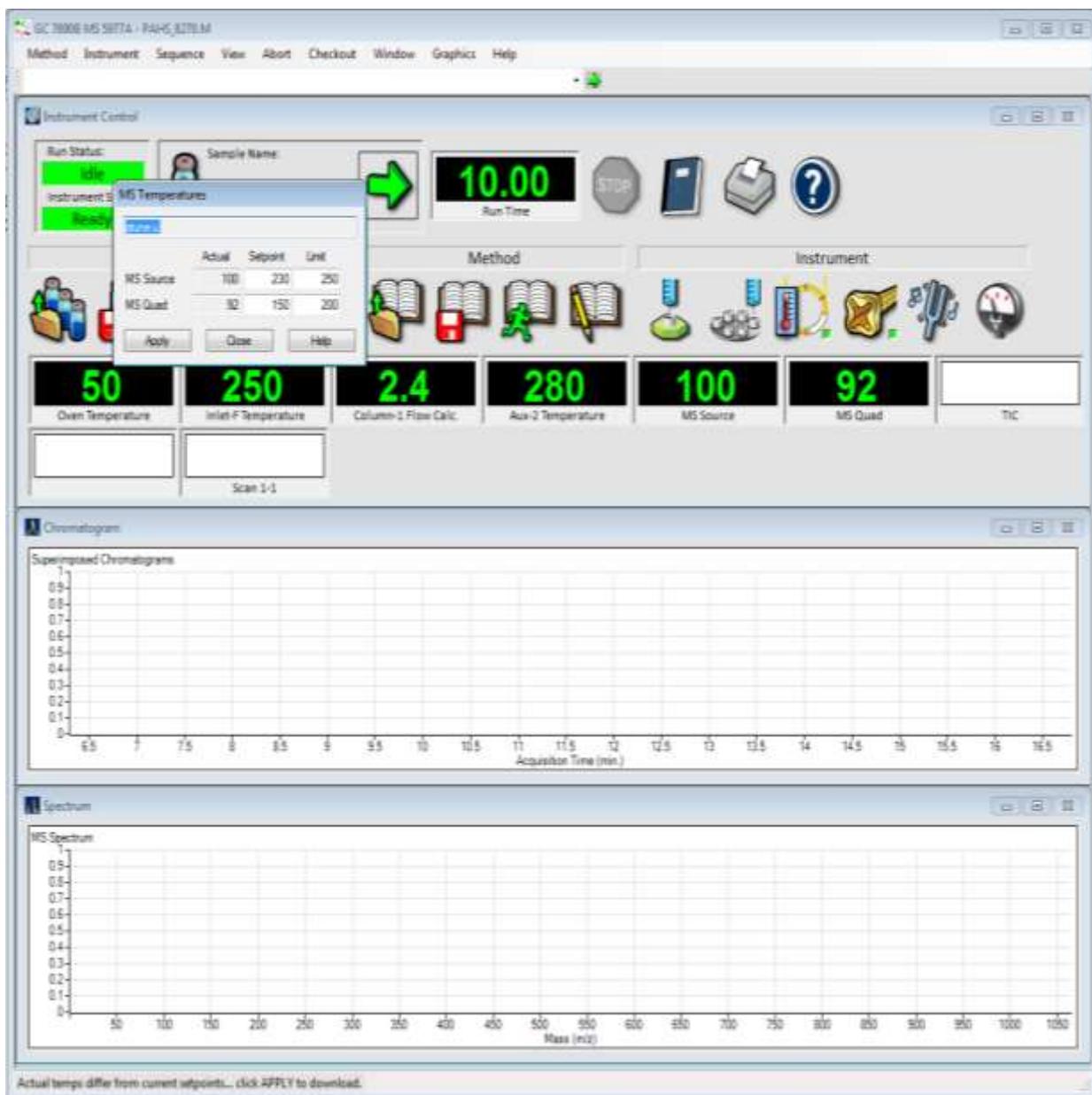
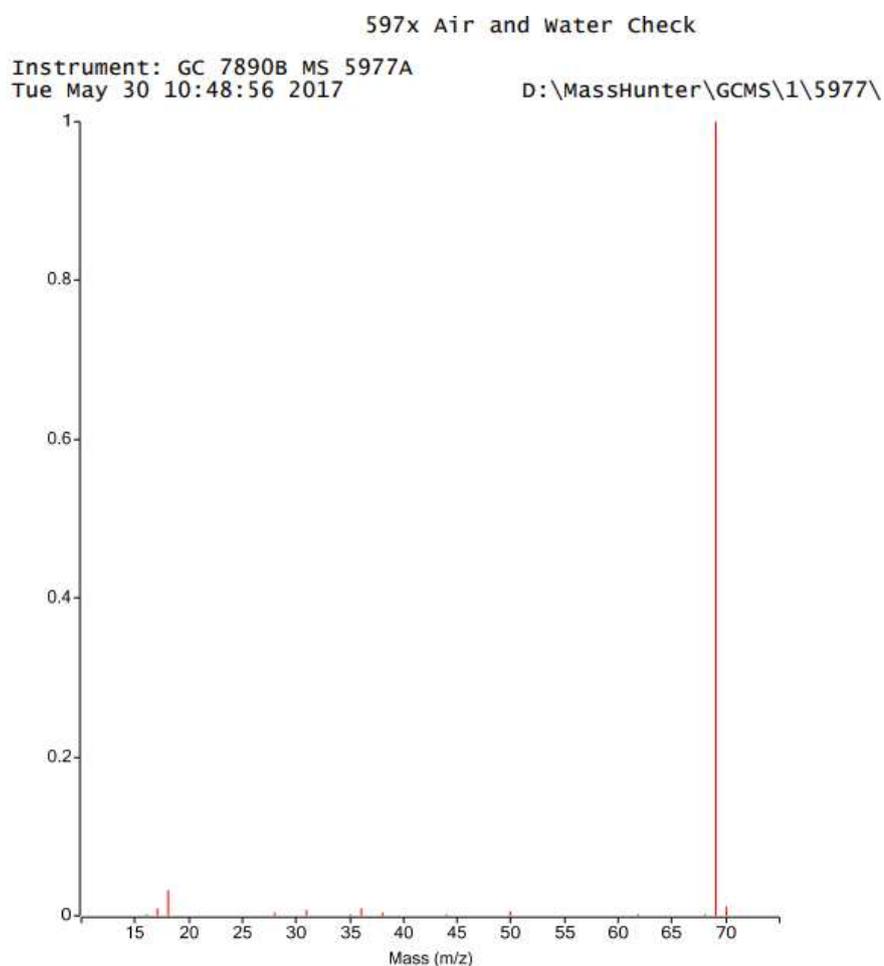


Figura N° 59: Temperatura de interfase desde MassHunter

**Anexo N°3:**

En la ventana Tune and Vacuum Control se realiza la primera evaluación que es de Aire y Agua presente en la cámara de fuente, aquí se observa la abundancia de estos dos lo cual debe cumplir el porcentaje de: Aire (< 20%) y Agua (<10%).



Maximum Sensitivity Quick Tune:air.u

Relative abundances:

18/69 =	3.23	Water%	(counts=21920)
28/69 =	0.38	Nitrogen%	(counts=2555)
32/69 =	0.07	Oxygen%	(counts=470)
44/69 =	0.23	Carbon Dioxide%	(counts=1527)
28/18 =	11.66	Nitrogen/water%	

*Figura N° 60: Evaluación de Aire y Agua*

**Anexo N° 4:**

La segunda evaluación es el Tune Evaluation es la evaluación de optimización y brinda información de las masas, la polaridad y la ubicación del filamento.

```

System Verification - Tune (Detector Optimization) Portion

Instrument Name      : GC 7890B MS 5977A
DC Polarity         : Negative
Filament            : 1
BasePeak should be 69 or 219                                OK
Position of mass 69                                       69.00    OK
Position of mass 219                                       218.90   OK
Position of mass 502                                       502.00   OK
Position of isotope mass 70                                  70.00    OK
Position of isotope mass 220                                219.93   OK
Position of isotope mass 503                                502.99   OK
Ratio of mass 70 to mass 69(0.5 - 1.6%)                    1.12     OK
Ratio of mass 220 to mass 219(3.2 - 5.4%)                  4.36     OK
Ratio of mass 503 to mass 502(7.9 - 12.3%)                 10.07    OK
Ratio of 219 to 69 should be > 40% and is                  103.57   OK
Ratio of 502 to 69 should be > 2.4% and is                  8.30     OK

Mass 69 Precursor (<= 3%)                                  0.19     OK
Mass 219 Precursor (<= 6%)                                 0.55     OK
Mass 502 Precursor (<= 12%)                                0.60     OK

597x Air and Water Check
Tue May 30 11:01:28 2017                                     Instrument: GC 7890B MS 5977A
D:\MASSHUNTER\GCMS\1\5977\atune.u                           US1314M007

Testing for a leak in the system
Ratio of 18 to 69 (<20%)                                    3.22     OK
Ratio of 28 to 69 (<10%)                                    0.30     OK

Electron Multiplier Voltage                                  1706     OK

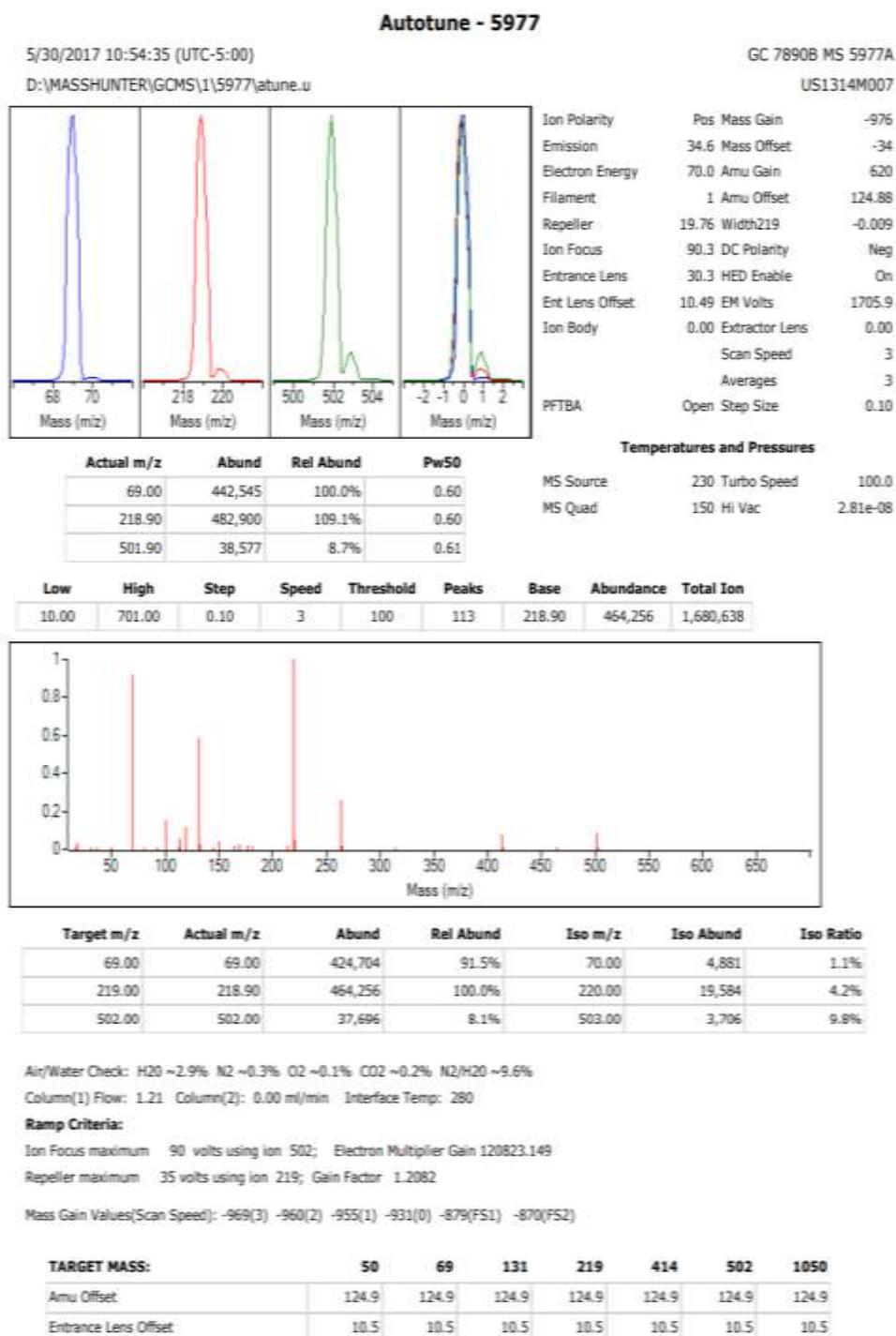
Tune portion of System Verification passed.

```

*Figura N° 61: Tune Evaluación*

**Anexo N° 4:**

La tercera Autotune aquí se expresa la sintonía en la fuente, la cantidad de voltaje y un resumen de las otras evaluaciones.



*Figura N° 62: Evaluación de Autotune*

## Anexo N°5:

Crerios y condiciones realizados en el GC Edit Parameters para la aplicaci3n del m3todo

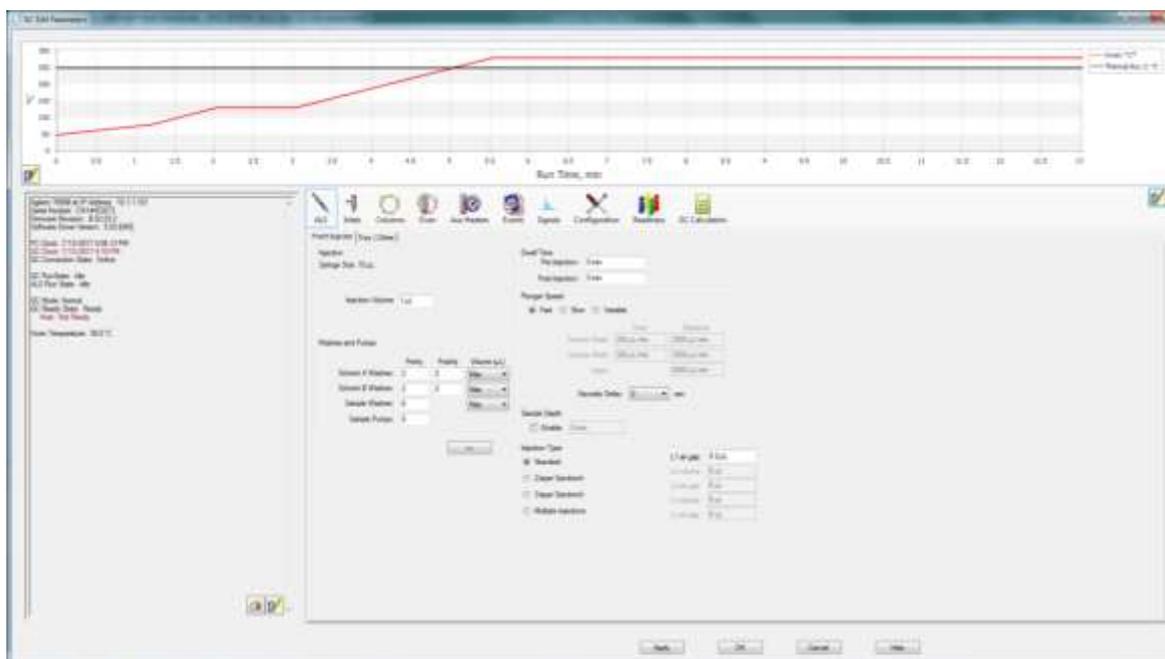


Figura N° 63: GC Edit Parameters - ALS

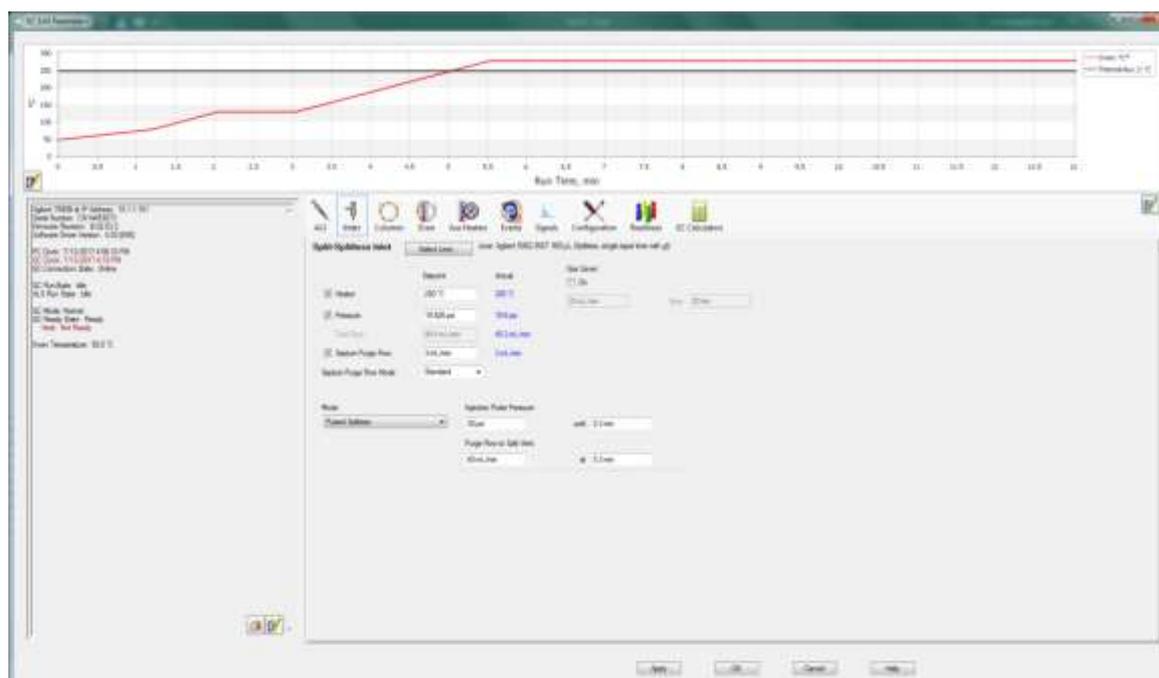


Figura N° 64: GC Edit Parameters - Inlets



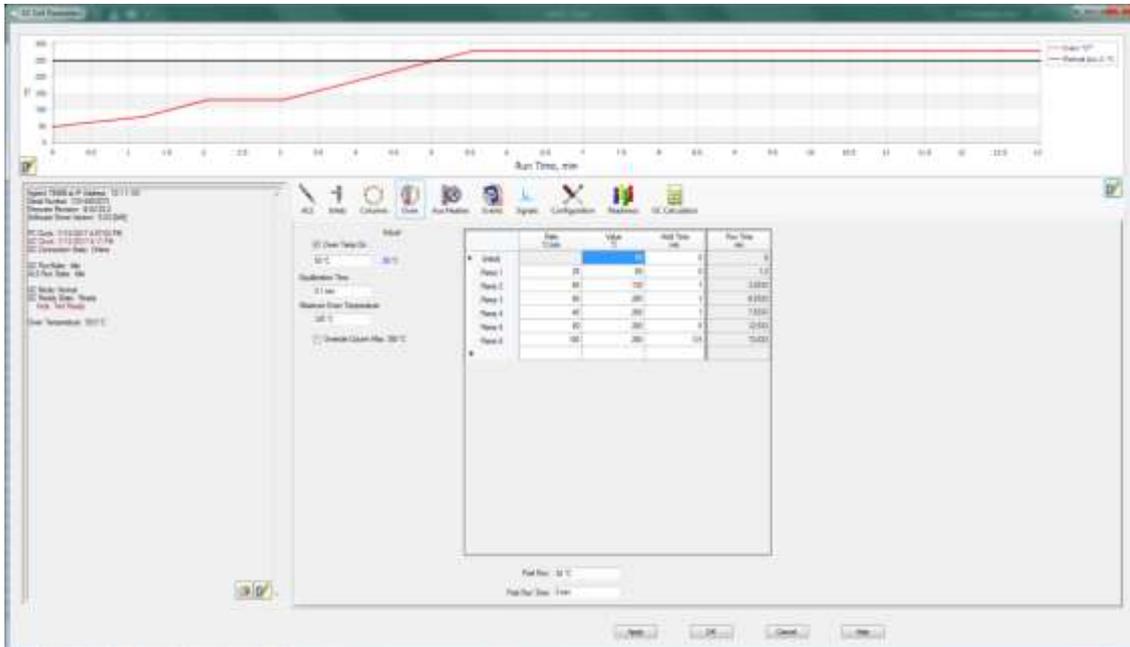


Figura N° 68: GC Edit Parameters – Oven

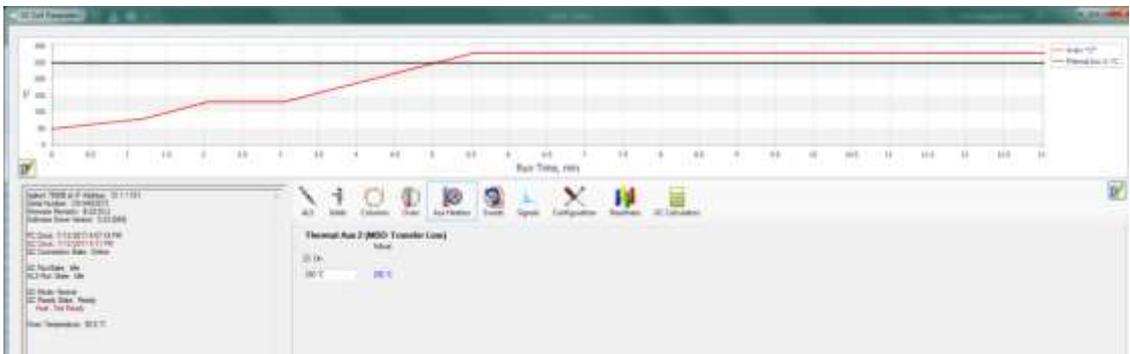


Figura N° 69: GC Edit Parameters – Aux Heaters

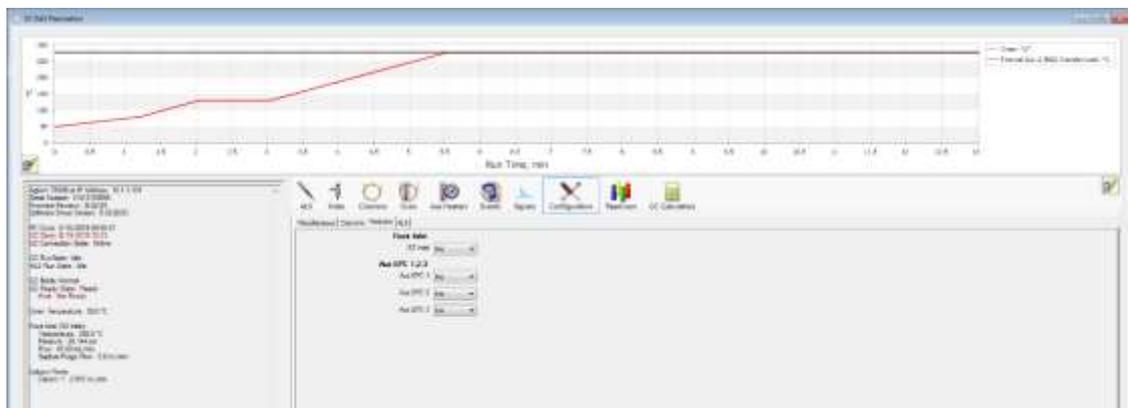


Figura N° 70: GC Edit Parameters – Configuration

## Anexo N° 6:

Se muestra el perfil cromatográfico del estándar GCMS Tuning, donde muestra la elución del Pentaclorofenol, DFTPP, Benzidina y 4,4-DDT.



Figura N° 71: Perfil Cromatográfico del GCMS Tuning

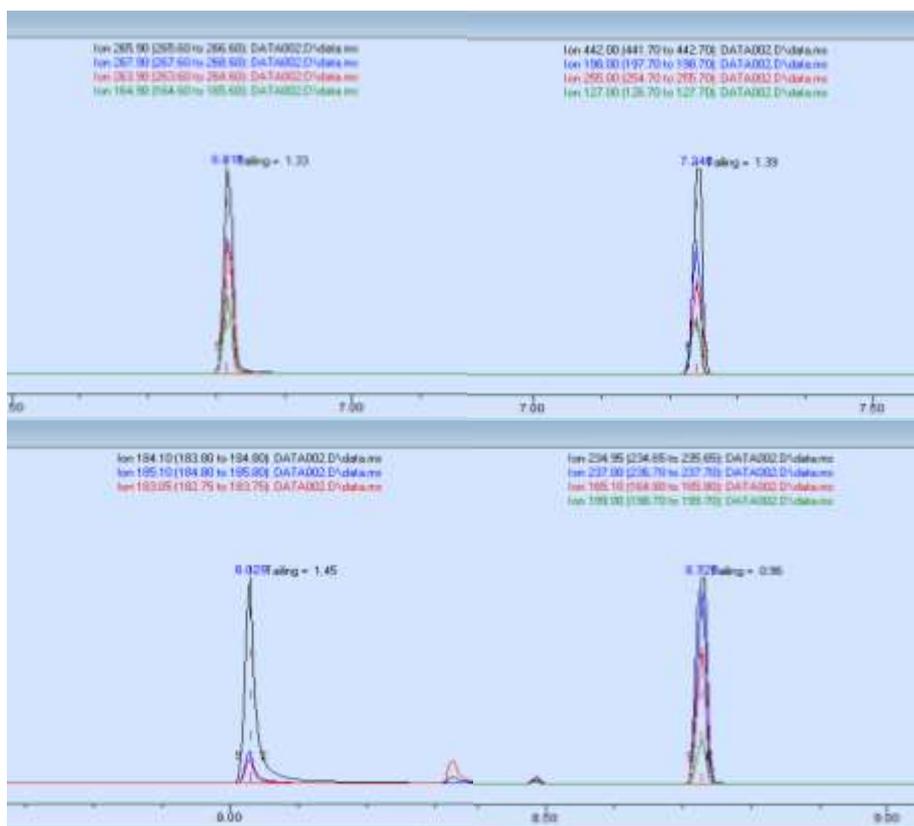
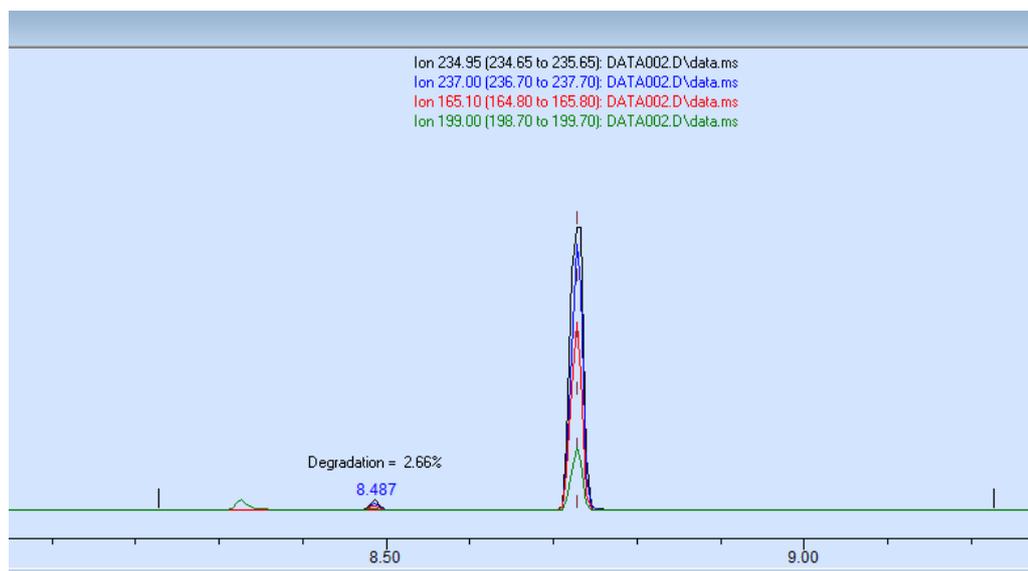


Figura N° 72: Evaluación Tailingfactor de los analitos GC Tune



*Figura N° 73: Degradación del 4,4-DDT a DDD*

#### **Anexo N°7:**

Crterios de abundancia establecida para la evaluación del DFTPP (decafluorotriphenilfosfina) según EPA 8270D.

Mass	Ion Abundance Criteria
51	30-60% of mass 198
68	< 2% of mass 69
70	< 2% of mass 69
127	40-60% of mass 198
197	< 1% of mass 198
198	Base peak, 100% relative abundance
199	5-9% of mass 198
275	10-30% of mass 198
365	> 1% of mass 198
441	Present but less than mass 443
442	> 40% of mass 198
443	17-23% of mass 442

*Figura N° 74: Criterios DFTPP*

## Anexo N°8:

La evaluación de DFTPP emite reportes para comprobar su resultado emitido a través de iones masas establecidos como criterios.



Figura N° 75: Reporte del DFTPP (cuando la evaluación pasa)



Figura N° 76: Reporte del DFTPP (cuando la evaluación falla)

**Anexo N°9:**

Evaluación de la verificación de la curva de calibración (CCV), en este check cumple con una recuperación de 80 – 120% con respecto a su valor teórico, también se visualiza valores menores de un  $\pm 20.0$  % de %DEV en la hoja de reporte.

**Evaluate Continuing Calibration Report**

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA003.D  
 Acq On : 7 Sep 2017 10:18 pm  
 Operator :  
 Sample : PAHS CCU  
 Misc :  
 ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Sep 08 10:12:53 2017  
 Quant Method : C:\msdchem\1\methods\1\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 10:12:51 2017  
 Response via : Initial Calibration

Min. RRF : 0.000 Min. Rel. Area : 80% Max. R.T. Dev 0.05min  
 Max. RRF Dev : 20% Max. Rel. Area : 120%

	Compound	Amount	Calc.	%Dev	Area%	Dev(min)
1 I	1,4-Dichlorobenzene-D4	0.800	0.800	0.0	29	-0.03
2 S	2-Fluorophenol	0.800	0.801	-0.1	12	-0.03
3 S	Phenol-d6	0.800	0.765	4.4	11	-0.02
4 I	Naphthalene-D8	0.800	0.800	0.0	19	-0.02
5 S	Nitrobenzene-D5	0.800	0.828	-3.5	29	-0.02
6 I	Acenaphthene-d10	0.800	0.800	0.0	9	-0.01
7 T	Naphthalene	0.800	0.804	-0.5	25	-0.02
8 S	2-Fluorodiphenyl	0.800	0.845	-5.6	10	-0.01
9 T	Acenaphthylene	0.800	0.817	-2.1	8	0.00
10 I	Phenanthrene-D10	0.800	0.800	0.0	7	0.00
11 T	Acenaphthene	0.800	0.863	-7.9	14	-0.01
12 T	Fluorene	0.800	0.811	-1.4	8	-0.01
13 I	Chrysene-D12	0.800	0.800	0.0	2	0.00
14 T	Phenanthrene	0.800	0.806	-0.8	8	0.00
15 T	Anthracene	0.800	0.816	-2.0	5	0.00
16 T	Carbazole	0.800	0.781	2.4	4	0.00
17 T	Fluoranthene	0.800	0.762	4.8	4	-0.01
18 T	Pyrene	0.800	0.814	-1.7	4	0.00
19 S	p-Terphenyl-d14	0.800	0.796	0.5	2	0.00
20 T	Benz[a]anthracene	0.800	0.839	-4.9	4	0.00
21 I	Perylene-D12	0.800	0.800	0.0	2	0.00
22 T	Chrysene	0.800	0.767	4.1	2	0.00
23 T	Benzo[b]fluoranthene	0.800	0.807	-0.9	4	0.00
24 T	Benzo[k]fluoranthene	0.800	0.777	2.9	2	0.00
25 T	Benzo[a]pyrene	0.800	0.798	0.3	3	0.00
26 T	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.800	0.843	-5.4	9	0.00
27 T	Dibenz[a,h]anthracene	0.800	0.806	-0.8	4	-0.02
28 T	Benzo[ghi]perylene	0.800	0.776	3.0	2	0.00

Figura N° 77: Reporte de datos de Verificación de Curva de Calibración “CCV”

**Anexo N°10:**

Evaluación de la verificación de la curva de calibración (CCV) Final, esta verificación se realizó al culminar el lote de muestras enviadas, en este check cumple un 80 – 120% de recuperación y es menor a un  $\pm 20.0$  % de %DEV en la hoja de reporte.

**Evaluate Continuing Calibration Report**

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\2017-09-07B\  
 Data File : DATA022.D  
 Acq On : 8 Sep 2017 4:02 am  
 Operator :  
 Sample : PAHS CCU  
 Misc :  
 ALS Vial : 22 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Aug 29 13:33:17 2019  
 Quant Method : D:\MassHunter\GCMS\1\data\2019\GC - 04\DA\_PAHS\_8270.m  
 Quant Title : DA\_PAHS\_8270  
 QLast Update : Fri Sep 08 09:19:50 2017  
 Response via : Initial Calibration

Min. RRF : 0.000 Min. Rel. Area : 80% Max. R.T. Dev 0.05min  
 Max. RRF Dev : 20% Max. Rel. Area : 120%

	Compound	Amount	Calc.	%Dev	Area%	Dev(min)
1 I	1,4-Dichlorobenzene-D4	0.800	0.800	0.0	19	-0.02
2 S	2-Fluorophenol	0.800	0.814	-1.7	19	-0.03
3 S	Phenol-d6	0.800	0.785	1.9	17	-0.02
4 I	Naphthalene-D8	0.800	0.800	0.0	25	-0.02
5 S	Nitrobenzene-D5	0.800	0.759	5.1	22	-0.02
6 I	Acenaphthene-d10	0.800	0.800	0.0	12	-0.01
7 T	Naphthalene	0.800	0.858	-7.2	12	-0.02
8 S	2-Fluorodiphenyl	0.800	0.836	-4.5	11	0.00
9 T	Acenaphthylene	0.800	0.745	6.9	11	0.00
10 I	Phenanthrene-D10	0.800	0.800	0.0	6	0.00
11 T	Acenaphthene	0.800	0.819	-2.4	6	0.00
12 T	Fluorene	0.800	0.766	4.3	5	-0.01
13 S	2,4,6-tribromophenol	0.800	0.767	4.1	6	-0.01
14 I	Chrysene-D12	0.800	0.800	0.0	3	0.00
15 T	Phenanthrene	0.800	0.803	-0.4	3	0.00
16 T	Anthracene	0.800	0.795	0.6	3	0.00
17 T	Carbazole	0.800	0.745	6.9	3	0.00
18 T	Fluoranthene	0.800	0.804	-0.5	3	0.00
19 T	Pyrene	0.800	0.795	0.6	3	0.00
20 S	p-Terphenyl-d14	0.800	0.831	-3.9	3	0.00
21 T	Benz[a]anthracene	0.800	0.830	-3.7	4	0.00
22 I	Perylene-D12	0.800	0.800	0.0	1	0.00
23 T	Chrysene	0.800	0.838	-4.7	1	0.00
24 T	Benzo[b]fluoranthene	0.800	0.808	-1.0	1	0.00
25 T	Benzo[k]fluoranthene	0.800	0.824	-3.0	1	0.00
26 T	Benzo[a]pyrene	0.800	0.809	-1.1	1	0.00
27 T	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.800	0.826	-3.2	1	0.00
28 T	Dibenz[a,h]anthracene	0.800	0.811	-1.4	1	-0.02
29 T	Benzo[ghi]perylene	0.800	0.842	-5.2	1	0.00

Figura N° 78: Verificación de Curva de Calibración “CCV” Final

**Anexo N° 11:**

Las medidas para optimizar la calidad ambiental, proponer medidas para mejorar la calidad ambiental del país. Por consiguiente, el ECA emitió lo siguiente:

Tabla N° 14

*Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo*

Parámetros en mg/kg PS <sup>(2)</sup>	Usos del Suelo <sup>(1)</sup>			Métodos de ensayo <sup>(7) y (8)</sup>
	Suelo Agrícola <sup>(3)</sup>	Suelo Residencial/ Parques <sup>(4)</sup>	Suelo Comercial <sup>(5)</sup> / Industrial/ Extractivo <sup>(6)</sup>	
<b>ORGÁNICOS</b>				
<b>Hidrocarburos aromáticos volátiles</b>				
Benceno	0,03	0,03	0,03	EPA 8260 <sup>(9)</sup> EPA 8021
Tolueno	0,37	0,37	0,37	EPA 8260 EPA 8021
Etilbenceno	0,082	0,082	0,082	EPA 8260 EPA 8021
Xilenos <sup>(10)</sup>	11	11	11	EPA 8260 EPA 8021
<b>Hidrocarburos poliaromáticos</b>				
Naftaleno	0,1	0,6	22	EPA 8260 EPA 8021 EPA 8270
Benzo(a) pireno	0,1	0,7	0,7	EPA 8270
<b>Hidrocarburos de Petróleo</b>				
Fracción de hidrocarburos F1 <sup>(11)</sup> (C6-C10)	200	200	500	EPA 8015
Fracción de hidrocarburos F2 <sup>(12)</sup> (>C10-C28)	1200	1200	5000	EPA 8015
Fracción de hidrocarburos F3 <sup>(13)</sup> (>C28-C40)	3000	3000	6000	EPA 8015
<b>Compuestos Organoclorados</b>				
Bifenilos policlorados - PCB <sup>(14)</sup>	0,5	1,3	33	EPA 8082 EPA 8270
Tetracloroetileno	0,1	0,2	0,5	EPA 8260
Tricloroetileno	0,01	0,01	0,01	EPA 8260
<b>INORGANICOS</b>				
Arsénico	50	50	140	EPA 3050 EPA 3051
Bario total <sup>(15)</sup>	750	500	2 000	EPA 3050 EPA 3051
Cadmio	1,4	10	22	EPA 3050 EPA 3051
Cromo total	**	400	1 000	EPA 3050 EPA 3051
Cromo VI	0,4	0,4	1,4	EPA 3060/ EPA 7199 ó DIN EN 15192 <sup>(16)</sup>
Mercurio	6,6	6,6	24	EPA 7471 EPA 6020 ó 200.8
Plomo	70	140	800	EPA 3050 EPA 3051
Cianuro Libre	0,9	0,9	8	EPA 9013 SEMWW-AWWA-WEF 4500 CN F o ASTM D7237 y/o ISO 17690:2015

## Anexo N° 12:

Certificados de estándares utilizados en el proceso de las muestras y controles.

125 Market Street  
New Haven, CT 06513  
USA

 **AccuStandard, Inc.**

Tel (203)786-6290  
Fax (203)786-6287  
www.AccuStandard.com

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

Catalog No: Z-D14G-R  
Description: PAH Mix  
Lot: 212051400  
Solvent: Dichloromethane (50%)  
Benzene (50%)  
Hazards: Refer to SDS for complete safety information

Date Certified: May 31, 2012  
Expiration: May 31, 2022  
Sample Size: 1 mL  
Components: 17  
Storage Condition: Ambient (>5 °C)

Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes  
Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes

Signal Word: Danger

Component	CAS #	Purity % (GC/MS)	Prepared Concentration <sup>1</sup> (µg/mL)	Certified Analyte Concentration <sup>2</sup> (µg/mL)
Acenaphthene	83-32-9	100.0	2001	2001
Acenaphthylene	208-96-8	99.2	2001	1985
Anthracene	120-12-7	99.8	2001	1993
Benzo(a)anthracene	56-55-3	100.0	2002	2002
Benzo(a)pyrene	50-32-8	99.8	2002	1989
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	99.9	2002	2000
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	98.4	2001	1989
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	100.0	2001	2001
Chrysene	218-01-9	98.9	2002	1980
Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	98.3	2002	1988
Fluoranthene	208-44-0	97.2	2059*	2001
Fluorene	86-73-7	99.1	2002	1984
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-6	97.1	2061*	2001
Naphthalene	91-20-3	99.5	2002	1992
Phenanthrene	85-01-8	99.5	2001	1991
Pyrene	129-00-0	99.1	2002	1984
Carbazole	86-74-8	98.6	2002	1974

\* Weight compensated to 100% purity.  
A product with a suffix (-1A, -2B, etc. or -01, -02, etc.) on its lot number has had its expiration date extended and is identical to the same lot number without the suffix.  
\* All weights are traceable through NIST. Test No. 822-375672-11  
\* Certified Analyte Concentration = Purity x Prepared Concentration.  
The uncertainty associated with the certified concentration reported on this certificate is 42.4%. This value is the combined expanded uncertainty and represents an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variation of the uncertainty of components. A normal distribution is assumed and a coverage factor of K=2 is chosen using approximately a 95% confidence level.  
Labels and certificates follow U.S. Conventions in reporting numerical values: A comma (,) is used to separate units of one-thousand or greater. A period (.) is used as a decimal place marker.  
The information on this certificate may not be reproduced without the express permission of the manufacturer. See reverse side for additional information.

Certified By:   
Larry Decker, Origin: GC Manager

Page 1 of 1 For use in routine laboratory analysis.

AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001:2015

091-011/NO.021  
Rev. 4/17

Figura N° 79: Certificado de Estándar PAH's (calibración)

126 Markol Street New Haven, CT 06513 USA	 <b>AccuStandard<sup>®</sup> Inc.</b>	Tel (203)798-6290 Fax (203)798-6287 <a href="http://www.AccuStandard.com">www.AccuStandard.com</a>
---	--	--

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

<b>Catalog No:</b> Z-014G-R <b>Description:</b> PAH Mix <b>Lot:</b> 214011262 <b>Solvent:</b> Dichloromethane (50%) Benzene (50%) <b>Hazards:</b> FLAMMABLE/TOXIC - Refer to SDS for safety info	<b>Date Certified:</b> Jan 23, 2014 <b>Expiration:</b> Jan 23, 2024 <b>Sample Size:</b> 1 mL <b>Components:</b> 17 <b>Storage Condition:</b> Ambient (>5 °C) Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes
---	---





Danger 2

Component	CAS #	Purity % (GC/MS)	Prepared Concentration <sup>1</sup> (µg/mL)	Certified Analyte Concentration <sup>2</sup> (µg/mL)
Acenaphthene	83-32-9	100.0	2002	2002
Acenaphthylene	208-96-8	99.2	2000	1994
Anthracene	120-12-7	99.8	2007	1999
Benzo(a)anthracene	56-55-3	100.0	2003	2003
Benzo(a)pyrene	50-32-8	99.8	2011	2007
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	99.7	2010	2004
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	98.9	2004	1982
Benzo(k)fluoranthene	207-09-9	99.1	2005	1987
Chrysene	218-01-9	99.8	2009	2005
Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	99.0	2001	1981
Fluoranthene	208-44-0	97.2	2058 <sup>3</sup>	2000
Fluorene	85-73-7	98.1	2004	1995
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	99.2	2013	1997
Naphthalene	91-20-3	99.5	2005	1995
Phenanthrene	85-01-8	99.5	2014	2004
Pyrene	129-00-0	99.1	2001	1983
Carbazole	85-74-8	99.7	2000	1994

<sup>1</sup> Weight compensated to 100% purity.  
 A product with a suffix (-1A, -2B, etc. or -01, -02, etc.) on its lot number has had its expiration date extended and is identical to the same lot number without the suffix.  
<sup>2</sup> All weights are traceable through NIST, Test No. 822-275872-11  
<sup>3</sup> Certified Analyte Concentration = Purity x Prepared Concentration. The uncertainty associated with the gravimetric values reported on this certificate is ±0.24%. The CRM uncertainty calculated for this product is ±5%. These values are the expanded uncertainty and represent an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variation of the uncertainty of components. A normal distribution is assumed and a coverage factor of K=2 is chosen using approximately a 95% confidence level.  
 Labels and certificates follow U.S. Conventions in reporting numerical values:  
 A comma (,) is used to separate units of one-thousand or greater.  
 A period (.) is used as a decimal place marker.  
 See reverse side for additional information

  
 Certified By: \_\_\_\_\_  
 Larry Decker, Organic QA Manager

Page 1 of 1 For use in routine laboratory analysis.  
 AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001 ON-019190-01 Rev. 011

Figura N° 80: Certificado de Estándar PAH's (control)

125 Market Street New Haven, CT 06513 USA	 <b>AccuStandard® Inc.</b>	Tel (203)796-6290 Fax (203)796-6267 <a href="http://www.AccuStandard.com">www.AccuStandard.com</a>
---	---	--

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

<b>Catalog No:</b> M-8270-SS <b>Description:</b> Method 8270 - Surrogate Standard <b>Lot:</b> 216011288 <b>Solvent:</b> Dichloromethane <b>Hazards:</b> HARMFUL - Refer to SDS for safety info	<b>Date Certified:</b> Jan 29, 2016 <b>Expiration:</b> Jan 29, 2026 <b>Sample Size:</b> 1 mL <b>Components:</b> 6 <b>Storage Condition:</b> Ambient (>5 °C)
--	---



**Warning 2**

Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes  
 Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes

Component	CAS #	Purity % (GC/MS)	Prepared Concentration <sup>1</sup> (µg/mL)	Certified Analyte Concentration <sup>2</sup> (µg/mL)
Nitrobenzene-d5	4195-60-0	100.0	4002	4002
2-Fluorophenol	367-12-4	99.8	4000	3992
Phenol-d5	4195-62-2	99.8	4002	3940
p-Terphenyl-d14	1718-51-0	100.0	4008	4008
2-Fluorobiphenyl	321-80-8	99.7	4009	3957
2,4,6-Tribromophenol	118-79-6	100.0	4007	4007

A product with a suffix (-1A, -2B, etc. or -01, -02, etc.) on its lot number has had its expiration date extended and is identical to the same lot number without the suffix.  
<sup>1</sup> All weights are traceable through NIST, Test No. 822-275872-11  
<sup>2</sup> Certified Analyte Concentration = Purity x Prepared Concentration. The uncertainty associated with the gravimetric values reported on this certificate is 40.24%. The CRM uncertainty calculated for this product is ±5%. These values are the expanded uncertainty and represent an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variation of the uncertainty of components. A normal distribution is assumed and a coverage factor of k=2 is chosen using approximately a 95% confidence level.  
 Labels and certificates follow U.S. Conventions in reporting numerical values: A comma (,) is used to separate units of one-thousand or greater. A period (.) is used as a decimal place marker.  
 See reverse side for additional information.

  
 Certified By: \_\_\_\_\_  
 Larry Decker, Owner, QO Manager

Page 1 of 1 For use in routine laboratory analysis.  
 AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001 01-003790-01 Rev. 1/11

Figura N° 81: Certificado de Estándar Surrugado

126 Market Street New Haven, CT 06513 USA	 <b>AccuStandard, Inc.</b>	Tel (203)796-6290 Fax (203)796-6297 <a href="http://www.AccuStandard.com">www.AccuStandard.com</a>
---	---	--

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

Catalog No: Z-014J Description: Internal Standard Mix Lot: 214101429 Solvent: Dichloromethane Hazards: HARMFUL - Refer to SDS for safety info.	Date Certified: Oct 29, 2014 Expiration: Oct 29, 2024 Sample Size: 1 mL Components: 6 Storage Condition: Ambient (>5 °C)/Sonicate Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes
--	--




Warning 2

Component	CAS #	Purity % (GC/MS)	Prepared Concentration <sup>1</sup> (µg/mL)	Certified Analyte Concentration <sup>2</sup> (µg/mL)
Acenaphthene-d10	15067-26-2	99.8	4000	3980
Chrysene-d12	1719-03-5	98.5	4000	3940
1,4-Dichlorobenzene-d4	3855-82-1	100.0	4031	4031
Naphthalene-d8	1145-65-2	100.0	4003	4003
Perylene-d12	1520-96-3	99.9	4006	4002
Phenanthrene-d10	1517-22-2	99.2	4006	3974

A product with a suffix (-1A, -2B, etc. or -01, -02, etc.) on its lot number has had its expiration date extended and is identical to the same lot number without the suffix.  
<sup>1</sup> All weights are traceable through NIST, Test No. 822-275872-11  
<sup>2</sup> Certified Analyte Concentration = Purity x Prepared Concentration. The uncertainty associated with the gravimetric values reported on this certificate is ±0.24%. The CRM Uncertainty calculated for this product is ±5%. These values are the expanded uncertainty and represent an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variation of the uncertainty of components. A normal distribution is assumed and a coverage factor of K=2 is chosen using approximately a 95% confidence level.  
 Labels and certificates follow U.S. Conventions in reporting numerical values: A comma (,) is used to separate units of one-thousand or greater. A period (.) is used as a decimal place marker.  
 See reverse side for additional information.

Certified By: 

Larry Decker, Organic QC Manager

Page 1 of 4
For use in routine laboratory analysis.

AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001

01-295790-01  
Rev. 01/11

Figura N° 82: Certificado de Estándar Interno

# RESTEK® CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

110 Benner Circle  
 Bellefonte, PA 16823-8812  
 Tel: (800)356-1688  
 Fax: (814)353-1309

www.restek.com

## Certificate of Analysis



### FOR LABORATORY USE ONLY-READ SDS PRIOR TO USE.

*This Reference Material is intended for Laboratory Use Only as a standard for the qualitative and/or quantitative determination of the analyte(s) listed.*

Catalog No. : 31615 Lot No.: A0136637  
 Description : GCMS Tuning Mixture  
 GCMS Tuning Mixture 1,000µg/mL, Methylene Chloride, 1mL/ampul  
 Container Size : 2 mL Pkg Amt: > 1 mL  
 Expiration Date : March 31, 2021 Storage: 10°C or colder  
 Handling: Contains carcinogen/reproductive toxin

### CERTIFIED VALUES

Elution Order	Compound	Grav. Conc. (weight/volume)	Expanded Uncertainty (95% C.L.; K=2)		
1	Pentachlorophenol CAS # 87-86-5 Purity 99% (Lot 170717KJA)	1,004.4 µg/mL	+/- 5.8944	µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
2	DFTPP (Decafluorotriphenylphosphine) CAS # 5074-71-5 Purity 99% (Lot Q15B005)	1,004.8 µg/mL	+/- 5.8967	µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
3	Benzidine CAS # 92-87-5 Purity 99% (Lot 171228KJA)	1,000.4 µg/mL	+/- 5.8709	µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
4	4,4'-DDT CAS # 50-29-3 Purity 99% (Lot S37912V)	1,001.6 µg/mL	+/- 5.8779	µg/mL	Gravimetric Unstressed Stressed
Solvent:	Methylene chloride CAS # 75-09-2 Purity 99%				

Figura N° 83: Certificado de GCMS Tuning