



Universidad de San Carlos de Guatemala  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química

**IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D5453 PARA LA  
DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN DIÉSEL POR FLUORESCENCIA ULTRAVIOLETA EN UN  
LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE COMBUSTIBLES**

**Max Francisco Pérez Medrano**

Asesorado por el Ing. Julio Francisco Villacinda Maldonado

Guatemala, noviembre de 2014

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D5453 PARA LA  
DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN DIÉSEL POR FLUORESCENCIA ULTRAVIOLETA EN UN  
LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE COMBUSTIBLES**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
POR

**MAX FRANCISCO PÉREZ MEDRANO**  
ASESORADO POR EL ING. JULIO VILLACINDA MALDONADO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

GUATEMALA, NOVIEMBRE DE 2014

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA



**NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA**

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Inga. Elvia Miriam Ruballos Samayoa
VOCAL IV	Br. Narda Lucía Pacay Barrientos
VOCAL V	Br. Walter Rafael Véliz Muñoz
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO**

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADORA	Inga. Hilda Piedad Palma de Martini
EXAMINADOR	Ing. Jorge Emilio Godínez Lemus
EXAMINADOR	Ing. Otto Raúl de León de Paz
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

## **HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR**

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D5453 PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN DIÉSEL POR FLUORESCENCIA ULTRAVIOLETA EN UN LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE COMBUSTIBLES**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 21 de mayo de 2014.



**Max Francisco Pérez Medrano**

Guatemala, 18 de septiembre 2014

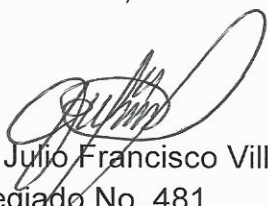
Ingeniero Químico  
Víctor Manuel Monzón Valdés  
Director de la Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería  
USAC

Ingeniero Monzón:

Por medio de la presente le informo que asesore el trabajo de graduación del estudiante Max Francisco Pérez Medrano, carné número 200815256, titulado "IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D5453 PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN DIÉSEL POR FLUORESCENCIA ULTRAVIOLETA EN UN LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE COMBUSTIBLES". Hago constar que apruebo el informe final del trabajo de graduación.

Agradeciendo su atención y deseándole éxitos en sus actividades.

Atentamente,

  
Ing. Julio Francisco Villacinda  
Colegiado No. 481

*Julio Francisco Villacinda Maldonado*  
INGENIERO QUIMICO  
COLEGIADO No. 481



Guatemala, 22 de octubre de 2014  
Ref. EIQ.TG-IF.051.2014

Ingeniero  
**Victor Manuel Monzón Valdez**  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Monzón:

Como consta en el registro de evaluación del informe final EIQ-PRO-REG-007 correlativo **010-2014** le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

**INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN**

Solicitado por el estudiante universitario: **Max Francisco Pérez Medrano**.  
Identificado con número de carné: **2008-15256**.  
Previo a optar al título de **INGENIERO QUÍMICO**.

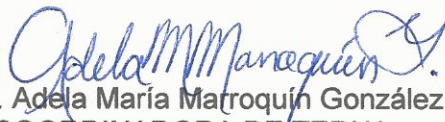
Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

**IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D5453 PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN DIÉSEL POR FLUORESCENCIA ULTRAVIOLETA EN UN LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE COMBUSTIBLES**

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por el Ingeniero Químico: **Julio Francisco Villacinda Maldonado**.

Habiendo encontrado el referido informe final del trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

“ID Y ENSEÑAD A TODOS”

  
Inga. Adela María Marroquín González  
COORDINADORA DE TERNA  
Tribunal de Revisión  
Trabajo de Graduación



C.c.: archivo



Ref.EIQ.TG.258.2014

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante, **MAX FRANCISCO PÉREZ MEDRANO** titulado: "**IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D5453 PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN DIÉSEL POR FLUORESCENCIA ULTRAVIOLETA EN UN LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE COMBUSTIBLES**". Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

  
Ing. Víctor Manuel Monzón Vald  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, noviembre 2014

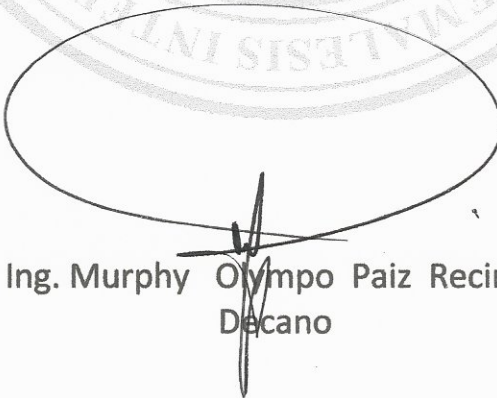
Cc: Archivo  
VMMV/ale



DTG. 651.2014

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D5453 PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN DIÉSEL POR FLOURESCENCIA ULTRAVIOLETA EN UN LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD DE COMBUSTIBLES**, presentado por el estudiante universitario **Max Francisco Pérez Medrano**, y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, se autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos  
Decano

Guatemala, 17 de noviembre de 2014

/gdech





## **ACTO QUE DEDICO A:**

- Dios** Gracias padre por darme la bendición de lograr esta meta, nada fuera posible sin tu misericordia.
- Mis eternos abuelos** Maximiliano Reynoso, Francisco Medrano, Rosario de León y Marta Medrano, por estar pendiente de mí durante este camino.
- Mis amados padres** Justo Antonio Pérez y Adela de Pérez, por darme la mejor herencia de la vida, la educación.
- Mis hermanos** Raúl, Rosario y Justo Pérez, por darme el ejemplo de ser hijos estudiosos y por el apoyo que siempre me han brindado.
- Mi familia** A cada uno de mis tíos, tías y primos por siempre demostrarme su cariño y apoyo.
- Mis amigos** En especial a: Oscar Córdova, Diana Jo, Edwin Cortéz, Eddy Viana, Eddy Haroldo, Marisa Oliva, Isabel Cienfuegos y Mario Ordoñez. Por cada momento vivido, en las buenas y en las malas siempre salimos adelante, nunca olvidaré la etapa de la universidad con ustedes.

## **AGRADECIMIENTOS A:**

- Dios** Por que ha puesto en mi camino un sinfín de bendiciones. Y que gracias a su eterna misericordia estoy terminando esta etapa de mi vida.
- Abuelos** Por ser los cuatro pilares de la familia. Sin ellos nada de esto sería posible, es un orgullo ser nieto de ustedes.
- Mis padres** Por cada día a mi lado en este gran recorrido. Sin palabras para expresar lo que siento por ellos. Mis ídolos, mi necesidad, mi mayor bendición dada por Dios.
- Mis hermanos** Por ser parte de mí. Los quiero con mi alma. Siempre serán mis hermanitos.
- Mi familia** Por haber puesto cada uno su granito de arena. Les agradezco con el corazón su ayuda.
- Universidad de San Carlos de Guatemala** Por ser mi segunda casa durante este camino. Orgullo de ser un profesional más.

**A la Escuela de  
Ingeniería Química,  
FIUSAC**

Por darme los conocimientos y la formación para ser ingeniero.

**Ing. Julio Francisco  
Villacinda Maldonado**

Por su paciencia y dedicación en la realización de este trabajo, muy agradecido.

**Laboratorio Técnico del  
Ministerio de Energía y  
Minas de Guatemala**

Por permitirme realizar mi trabajo de graduación en sus instalaciones y proveerme lo necesario.

**Compañeros de trabajo**

Por estar siempre pendientes en la realización de este trabajo, por su ayuda y amistad en especial a: Jhonatan Ríos, Hever Pérez y Roderico Zapeta.

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS .....	IX
GLOSARIO .....	XI
RESUMEN.....	XV
OBJETIVOS.....	XVII
Hipótesis.....	XVIII
INTRODUCCIÓN .....	XIX
1.    ANTECEDENTES .....	1
2.    MARCO TEÓRICO.....	5
2.1.    Gas <i>oil</i> (diésel) .....	5
2.1.1.    Tendencias mundiales de la calidad del diésel de uso automotriz .....	6
2.1.1.1.    Estados Unidos.....	7
2.1.1.2.    Unión Europea (UE) .....	8
2.1.1.3.    Japón.....	9
2.1.2.    Efectos del contenido de azufre en el diésel .....	11
2.1.2.1.    Contenido de azufre y su efecto en las partes del motor .....	12
2.1.2.2.    Contenido de azufre y su efecto en los sistemas de control de emisiones ..	13
2.2.    Análisis instrumental.....	14
2.2.1.    Métodos clásicos .....	15
2.2.2.    Métodos instrumentales.....	15

2.2.2.1.	Instrumentos para análisis.....	17
2.2.2.2.	Dominio de los datos.....	17
2.2.2.3.	Detectores, transductores y sensores.....	21
2.2.2.4.	Instrumentos de lectura.....	22
2.2.2.5.	Computadoras en instrumentos.....	22
2.2.2.6.	Calibración de métodos instrumentales.....	22
2.3.	Validación y verificación de métodos de ensayo.....	24
2.3.1.	Verificación del método.....	25
2.3.1.1.	Desarrollo de pruebas de parámetros de validación.....	26
2.3.1.1.1.	Límite de detección y cuantificación.....	27
2.3.1.1.2.	Sesgo.....	28
2.3.1.1.3.	Recuperación.....	29
2.3.1.1.4.	Repetitividad.....	30
2.3.1.1.5.	Reproducibilidad.....	31
3.	DISEÑO METODOLÓGICO.....	33
3.1.	Variables.....	33
3.2.	Delimitación de campo de estudio.....	38
3.3.	Recursos humanos disponibles.....	38
3.4.	Recursos materiales disponibles.....	39
3.4.1.	Calibración del analizador de azufre.....	39
3.4.2.	Determinación del parámetro recuperación.....	40
3.4.3.	Determinación de los parámetros sesgo y comparación intralaboratorio.....	41

3.4.4.	Determinación del límite de detección y límite de cuantificación .....	42
3.4.5.	Determinación de reproducibilidad y repetitividad ..	43
3.5.	Técnica cualitativa o cuantitativa .....	44
3.6.	Recolección y ordenamiento de la información .....	44
3.6.1.	Implementación del analizador .....	44
3.6.1.1.	Crear cuenta para cada usuario .....	45
3.6.1.2.	Crear el archivo .MTH (método) .....	46
3.6.1.3.	Calibración del inyector .....	46
3.6.1.4.	Editar la sincronización de los eventos .....	47
3.6.1.5.	Editar la configuración del Hardware ...	50
3.6.1.6.	Calibración del analizador .....	53
3.6.1.7.	Analizar una muestra .....	58
3.6.2.	Determinación de parámetros de calidad .....	60
3.6.2.1.	Recuperación.....	60
3.6.2.2.	Sesgo .....	61
3.6.2.3.	Comparación intralaboratorio.....	62
3.6.2.4.	Límite de detección y límite de cuantificación .....	65
3.6.2.5.	Reproducibilidad y repetitividad .....	66
3.7.	Análisis estadístico .....	66
3.7.1.	Coeficiente de variación de Horwitz (Cv) para el análisis de los parámetros repetitividad y reproducibilidad .....	67
3.7.2.	Prueba <i>t-student</i> para el análisis del sesgo y comparación intralaboratorio .....	67
3.7.3.	Prueba <i>t-student</i> para el análisis de la recuperación .....	69

4.	RESULTADOS.....	71
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS .....	91
5.1.	Acondicionamiento y programación del analizador de azufre Antek Serie 9000.....	91
5.2.	Curva de calibración para el analizador de azufre Antek Serie 9000 para las concentraciones de azufre en aceite combustible diésel de 0 a 100 ppm.....	94
5.3.	Curva de calibración para el analizador de azufre Antek Serie 9000 para las concentraciones de azufre en aceite combustible diésel de 0 a 5 000 ppm .....	96
5.4.	Verificación del Método de la Norma ASTM D 5453, mediante la determinación de parámetros de calidad .....	97
5.4.1.	Recuperación .....	97
5.4.2.	Sesgo .....	98
5.4.3.	Comparación intralaboratorio .....	99
5.4.4.	Límite de detección y límite de cuantificación .....	100
5.4.5.	Repetitividad y reproducibilidad.....	100
	CONCLUSIONES.....	103
	RECOMENDACIONES .....	105
	BIBLIOGRAFÍA.....	107
	APÉNDICES.....	111

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

### FIGURAS

1.	Comparación de las propiedades del diésel del petróleo con los aceites .....	6
2.	Disminución de la vida útil del motor debido al aumento de los niveles de azufre en el combustible .....	13
3.	Propiedades físicas y químicas usadas en los métodos instrumentales.....	16
4.	Mapa de dominio de datos .....	18
5.	Ajuste del inyector modelo 735 para obtener una velocidad de inyección de 1 $\mu\text{L/s}$ (volumen de inyección: 15 $\mu\text{L}$ ).....	72
6.	Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 0 ppm para la curva de calibración de 0 – 100 ppm (voltaje <i>versus</i> tiempo de duración de prueba).....	74
7.	Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 5 ppm para la curva de calibración de 0 -100 ppm (voltaje <i>versus</i> tiempo de duración de prueba).....	74
8.	Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 15 ppm para la curva de calibración de 0 – 100 ppm (voltaje <i>versus</i> tiempo de duración de prueba).....	75
9.	Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 50 ppm para la curva de calibración de 0 – 100 ppm (voltaje <i>versus</i> tiempo de duración de prueba).....	75



10.	Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 100 ppm para la curva de calibración de 0 – 100 ppm (voltaje <i>versus</i> tiempo de duración de prueba).....	76
11.	Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 0 ppm para la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm (voltaje <i>versus</i> tiempo de duración de prueba).....	76
12.	Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel de 750 ppm para la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm (voltaje <i>versus</i> tiempo de duración de prueba) .....	77
13.	Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel de 1 000 ppm para la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm (voltaje <i>versus</i> tiempo de duración de prueba) .....	77
14.	Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel de 3 000 ppm para la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm (voltaje <i>versus</i> tiempo de duración de prueba) .....	78
15.	Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel de 5 000 ppm para la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm (voltaje vs tiempo de duración de prueba) .....	78
16.	Curva de calibración para la determinación de azufre en diésel para el rango de concentración de 0 – 100 ppm del analizador Antek Serie 9000 .....	79
17.	Curva de calibración para la determinación de azufre en diésel para el rango de concentración de 0 – 5 000 ppm del analizador Antek Serie 9000 .....	80

## TABLAS

I.	Calidad del diésel en América Latina .....	11
II.	Parámetros de validación y verificación .....	26

III.	Variables dependientes para la implementación.....	34
IV.	Variables independientes para la implementación.....	35
V.	Variables dependientes para la verificación.....	35
VI.	Variables independientes para la verificación.....	37
VII.	Usuarios con acceso al analizador Antek Serie 9000.....	71
VIII.	Información de las curvas de calibración para el analizador Antek Serie 9000 .....	71
IX.	Condiciones de operación de las curvas de calibración para el analizador de azufre Antek serie 9000.....	72
X.	Información del inyector modelo 735 para la creación de los eventos de los métodos que programan el análisis de muestras...	73
XI.	Eventos que programan el análisis de una muestra para el analizador de azufre Antek serie 9000.....	73
XII.	Determinación del parámetro recuperación para muestra fortificada de concentración teórica de 25 ppm.....	81
XIII.	Determinación del parámetro recuperación para muestra fortificada de concentración teórica 1 500 ppm.....	81
XIV.	Determinación del parámetro recuperación para muestra fortificada de concentración teórica 3 000 ppm.....	82
XV.	Determinación del parámetro sesgo utilizando el material de referencia certificado NIST 2770.....	82
XVI.	Determinación del parámetro sesgo utilizando el material de referencia certificado NIST 1624d.....	83
XVII.	Determinación del parámetro límite de detección del analizador Antek Serie 9000 (pendiente de curva de calibración: 141,24 conteos/ppm) .....	83
XVIII.	Determinación del parámetro límite de cuantificación del analizador Antek Serie 9000 (pendiente de curva de calibración: 141,24 conteos/ppm) .....	84

XIX.	Determinación del parámetro repetitividad utilizando material de control (tiempo utilizado: 1 día), concentración: 3 882 ppm de azufre .....	85
XX.	Determinación del parámetro reproducibilidad intralaboratorio utilizando como material de control NIST 1624d (tiempo utilizado: 2 semanas), concentración: 3 882 ppm de azufre.....	85
XXI.	Determinación del parámetro comparación entre el Método de la Norma ASTM D 129 y ASTM D 5453 para muestras con contenido de azufre arriba de 1 000 ppm .....	86
XXII.	Determinación del parámetro comparación entre el Método de la Norma ASTM D 129 y ASTM D 5453 para muestras con contenido de azufre por debajo de 1 000 ppm .....	87
XXIII.	Análisis de la <i>t-student</i> para el parámetro recuperación para tres muestras fortificadas dentro del rango de concentración de la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm .....	88
XXIV.	Análisis estadístico para los parámetros repetitividad y reproducibilidad mediante el porcentaje de coeficiente de variación de Horwitz .....	88
XXV.	Análisis de la <i>t-student</i> para el parámetro sesgo utilizando los materiales certificados (MRC) NIST 2770 y NIST 1624d .....	89
XXVI.	Análisis de la <i>t-student</i> para el parámetro comparación intralaboratorio entre el Método de la Norma ASTM D 129 y ASTM D 5453 .....	89

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
<b>cSt</b>	Centistoke
<b>Cv<sub>r</sub></b>	Coeficiente de variación
<b>Cv<sub>h</sub></b>	Coeficiente de variación de Horwitz
<b>°C</b>	Grado Celsius
<b>g</b>	Gramo
<b>kg</b>	Kilogramo
<b>m/v</b>	Masa por volumen
<b>MRC</b>	Material de Referencia Certificado
<b>μL</b>	Micro litro
<b>mg</b>	Miligramo
<b>mm<sup>2</sup></b>	Milímetro cuadrado
<b>ppm</b>	Partes por millón (masa sobre masa)
<b>w/w</b>	Peso por peso
<b>%</b>	Porcentaje
<b>s</b>	Segundo
<b>t</b>	T de <i>student</i>



## GLOSARIO

<b>Analito</b>	Sustancia (física, química o biológica) buscada o determinada en una muestra, que debe ser recuperada, detectada o cuantificada por el método.
<b>ASTM</b>	Abreviación de la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials), y hace referencia a un conjunto de normas estandarizadas para procedimientos y pruebas industriales.
<b>Blanco</b>	Matriz que no contiene el analito de interés y objetivo para el método seleccionado.
<b>Calibración</b>	Es el proceso de comparar los valores obtenidos por un instrumento de medición con la medida correspondiente de un patrón de referencia.
<b>Conostan</b>	Es una división de SCP Science, fabricante y comercializadora líder en el mundo de elementos en los estándares de petróleo y productos relacionados de espectroscopia.
<b>Fluorescencia</b>	Es un fenómeno por el cual algunas sustancias tienen la capacidad de absorber luz a una determinada longitud de onda, por lo general en el

rango ultravioleta, y luego emiten luz en una longitud más larga.

<b>ISO</b>	Abreviación de la Organización Internacional de Normalización (International Organization for Standardization). Es el organismo encargado de promover el desarrollo de normas internacionales de fabricación, comercio y comunicación para las ramas industriales.
<b>MRC</b>	Abreviación de Material de Referencia Certificado. Material suficientemente homogéneo y estable con propiedades específicas acompañado de documentación, emitido por un órgano autorizado, en la que se indica uno o más valores de propiedades, su incertidumbre y rastreabilidad.
<b>Matriz</b>	Es el tipo de sustancia compuesta (líquida, sólida, gaseosa) que puede o no contener al analito de interés.
<b>Método analítico</b>	Adaptación específica de una técnica analítica para un propósito de medición seleccionado.
<b>Método normalizado</b>	Método apropiado para el ensayo dentro de su alcance, publicado por organismos de normalización internacional, nacional o regional (ISO, ASTM, etc.).

<b>NIST</b>	Abreviatura de Instituto Nacional de Normas y Tecnología (National Institute of Standards and Technology), es un instituto de los Estados Unidos encargado de promover la innovación y la competencia industrial mediante avances en metrología, normas y tecnología.
<b>Radiación ultravioleta</b>	Es la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 nm y los 15 nm.
<b>Técnica analítica</b>	Principio científico que se ha encontrado útil para proveer información sobre la composición de un determinado producto o material.
<b>Validación</b>	Confirmación que se da por la recopilación y análisis de la evidencia objetiva que se cumplen los requisitos particulares para el uso específico propuesto.
<b>Varianza</b>	Medida de dispersión definida como la esperanza del cuadrado de la desviación de dicha variable respecto a su media.





## RESUMEN

El trabajo de investigación consistió en la calibración y determinación de los parámetros de calidad de un analizador de azufre para la implementación y verificación del Método de la Norma ASTM D 5453; método estándar para la determinación total de azufre en hidrocarburos livianos, combustible de motor de encendido por chispa, diésel, y aceites de motor por fluorescencia ultravioleta.

La implementación se realizó editando y configurando los eventos de un programa para el análisis de muestra de aceite combustible diésel, realizando dos curvas de calibración; una para concentraciones altas, 0 – 5 000 partes por millón de azufre (0 a 0,5 % en masa) y otra para concentraciones bajas, de 0 - 100 partes por millón de azufre (0 a 0,01 % en masa). La verificación de la norma se realizó determinando los parámetros de desempeño: sesgo, recuperación, repetitividad, reproducibilidad, límite de detección, cuantificación y comparación intralaboratorio.

Se hizo uso de un analizador de azufre marca Antek serie 9000, estándares de azufre en aceite combustible diésel de la marca Conostan para la construcción de las curvas de calibración y de materiales de referencia certificados por la National Institute of Standards and Technology (NIST) para la evaluación de los parámetros de calidad.

Los resultados demostraron que para las tres muestras fortificadas el analizador de azufre generó una recuperación aceptada estadísticamente,

presentando una extracción de más del 117 por ciento para concentraciones de 25 partes por millón.

Para la evaluación del sesgo se obtuvo una diferencia absoluta promedio de 35 partes por millón para el material certificado NIST 1624d, mientras que para el NIST 2770 una diferencia de 5 partes por millón.

Para la precisión el analizador de azufre presentó resultados aceptables estadísticamente, tanto para la repetitividad como reproducibilidad, observando que la desviación estándar se duplica aproximadamente para la reproducibilidad. Se observó que los resultados se encuentran por debajo de lo establecido por la Norma ASTM D 5453.

Los límites de detección y cuantificación fueron de 1 y 4 partes por millón respectivamente, resultados que se encuentran dentro de lo establecido por la Norma ASTM D 5453, de 1 a 5 partes por millón. De esta manera se concluyó que el analizador de azufre Antek serie 9000, cumple con los requisitos de la Norma ASTM D 5453 generando resultados precisos y confiables.

También se concluye que el analizador de azufre Antek serie 9000 es una alternativa viable al Método de la Norma ASTM D 129, para la cuantificación de concentraciones de 1 000 a 5 000 partes por millón de azufre en diésel, ya que al realizar la comparación de resultados, se comprobó que no varían significativamente, obteniendo un sesgo entre métodos de 62 partes por millón, cuando la concentración de la muestra fue de aproximadamente 1 700 partes por millón de azufre.

## **OBJETIVOS**

### **General**

Implementar y verificar el Método de la Norma ASTM D 5453 utilizando el analizador de azufre ANTEK serie 9000, para la determinación de azufre en muestras de aceite combustible diésel, en el rango de 1 a 5 000 partes por millón, por la técnica de fluorescencia ultravioleta.

### **Específicos**

1. Realizar las curvas de calibración para concentraciones bajas: de 0 a 100 y de 0 a 5 000 partes por millón.
2. Determinar el límite de detección y el límite de cuantificación del analizador.
3. Determinar la precisión del analizador mediante la reproducibilidad y la repetitividad.
4. Determinar la exactitud del analizador mediante el sesgo y la recuperación.
5. Comparar el Método de la Norma ASTM D 5453 con el Método de la Norma ASTM D 129 utilizando muestras control.

## **Hipótesis**

### **Hipótesis científica:**

La verificación del Método de la Norma ASTM D 5453 que es un requisito primordial para la obtención de resultados de azufre en diésel técnicamente válidos, exactos y confiables.

### **Hipótesis de investigación ( $H_i$ ):**

Es posible la implementación y verificación del Método Estándar ASTM D 5453 para la determinación de azufre en diésel por fluorescencia ultravioleta garantizando su funcionamiento adecuado en su entorno habitual.

### **Hipótesis nula ( $H_0$ ):**

No es posible la implementación y verificación del Método Estándar ASTM D 5453 para la determinación de azufre en diésel por fluorescencia ultravioleta garantizando su funcionamiento adecuado en su entorno habitual.

## INTRODUCCIÓN

El aire que se respira está contaminado por altos niveles de partículas en suspensión y por el dióxido de azufre que emanan los automóviles que utilizan combustible con contenido de azufre. El dióxido de azufre es un gas que al mezclarse con el agua se convierte en ácido sulfúrico, causando la lluvia ácida provocando importantes deterioros en el ambiente. Los automóviles también se ven afectados, pues se reduce la vida útil de los motores al desgastar corrosivamente los pistones, válvulas, bujías y deteriorar los sistemas de inyección de combustible.

El periódico La Hora publicó en su edición del 19 de marzo del 2013, que entre 900 mil y 1 millón de vehículos livianos, buses y motos, circulan diariamente en la capital guatemalteca, pese a que la infraestructura vial solo tiene capacidad para 350 mil automotores. Ante el incremento vehicular y la contaminación que esta genera, la preocupación por disminuir considerablemente el azufre en los combustibles, es hoy en día una obligación. El control de contenido de azufre contribuye al cuidado del medio ambiente y al desarrollo sostenible de los mismos. De ahí que se deba tener especial cuidado con las concentraciones de azufre en los combustibles y por ende un control especial en las mismas.

Si bien la Norma ISO/IEC 17025<sup>1</sup> no requiere la validación de métodos normalizados aplicados para el control de calidad de combustibles en un laboratorio específico, sí establece que se deberán obtener datos sobre el rendimiento de su propio uso, es decir; que siempre resulta apropiado contar

---

<sup>1</sup> ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

con algún grado de validación (verificación), incluso cuando se utilicen estos métodos.

Con el Método de la Norma ASTM D 5453<sup>2</sup> en comparación con un método clásico como el ASTM D 129<sup>3</sup>, se pretende el análisis de combustible diésel de bajo contenido de azufre con tiempos de análisis rápidos, ejecución de análisis con facilidad y exactitud, obteniendo errores relativos mínimos. Además el beneficio de la tecnología al brindar un sistema semiautomatizado con inyección de muestra manual, combustionando, integrando el área del pico de respuesta del tubo fotomultiplicador generando la concentración de azufre.

Esta investigación se orienta a la determinación de los parámetros de desempeño del Método de la Norma ASTM D 5453 que confirmen mediante la aportación de evidencia objetiva que se han cumplido los requisitos especificados, así como indicar el proceso que lleva a cabo el laboratorio con el fin de demostrar su capacidad para ejecutar correctamente un método normalizado cuando lo realiza exactamente como está descrito en la norma.

---

<sup>2</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence*

<sup>3</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General High Pressure Decomposition Device Method)*

## 1. ANTECEDENTES

Para la medición del contenido de azufre en muestras de combustible, se ha utilizado en los laboratorios técnicos, desde hace años el Método Estándar ASTM D 129. El Método de la Norma ASTM D 129 es un método gravimétrico, que cubre la determinación de azufre en productos derivados del petróleo en el rango de 0,10 a 5,0 por ciento en masa.

ASTM ha creado suficientes estándares alternativos para la determinación de azufre en los combustibles, por diferentes técnicas. Dentro de estos se tienen los siguientes:

- ASTM D 7041-10. Método de ensayo estándar para la determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros, carburantes y aceites por cromatografía de gases con detector fotométrico de llama.
- ASTM D 5453-12. Método de ensayo estándar para la determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros, combustible de motor de ignición por chispa, combustible para motores diésel, y aceite del motor por fluorescencia ultravioleta.
- ASTM D 6334-12. Método de ensayo estándar para azufre en la gasolina por la técnica de longitud de onda dispersiva de fluorescencia de rayos X.
- ASTM D 6920-13. Método de ensayo estándar para azufre total en naftas, destilados, gasolinas reformuladas, diésel, biodiésel, y combustibles de motor por combustión oxidativa y detección electroquímica.



- ASTM D2622-10 Método de ensayo estándar para azufre en productos derivados del petróleo por espectrometría de fluorescencia de longitud de onda dispersiva de rayos X.
- ASTM D 4045-04. Método de ensayo estándar para azufre en productos derivados del petróleo por hidrogenólisis y colorimetría radiométrica.
- ASTM D 1266-13. Método de ensayo estándar para azufre en productos derivados del petróleo por el método de la lámpara.
- ASTM D 5623-94(2014). Método de ensayo estándar para compuestos de azufre en líquidos ligeros de petróleo por cromatografía de gases y detección selectiva de azufre.
- ASTM D 4294-10. Método de ensayo estándar para azufre en petróleo y sus derivados por espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva.

A nivel nacional no se encuentran investigaciones sobre la validación de métodos analíticos por la técnica de fluorescencia ultravioleta, la mayoría de ellas se enfocan a la validación de metodologías analíticas para la cuantificación por cromatografía líquida de alta resolución.

Internacionalmente en octubre 2010, se validó el método de análisis de azufre total en combustibles usando espectrometría de fluorescencia de rayos X, que fue realizado en el Centro Nacional de Metrología de México (CENAM). El método demostró tener mejor robustez, correlación y sensibilidad al utilizar el intervalo de trabajo de 3 a 1 000 partes por millón, por lo que se propuso como el mejor intervalo de trabajo<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup> Centro Nacional de Metrología. *Validación de un método de análisis de azufre total en combustibles usando espectrometría de fluorescencia de rayos X*. Disponible en: <<https://www.cenam.mx/sm2010/info/carteles/sm2010-c27.pdf>> [Consulta: marzo de 2014].

Se han realizado muchas guías de diversos países latinoamericanos como soporte para la implementación de métodos analíticos por medio de sus Institutos de Salud Pública, material disponible a través del internet. El 11 de septiembre de 2012, fue editada por la licenciada Lucrecia Arriola de Salazar, una guía con apoyo del Ministerio de Salud Pública y Asistencia Social de Guatemala, La Universidad de San Carlos de Guatemala y El Colegio de Farmacéuticos y Químicos de Guatemala, dicho documento se titula: *Validación de Métodos Analíticos, Fisicoquímicos y Microbiológicos*.

El Método Estándar ASTM D 5453 está enfocado a la determinación de contenido de azufre para derivados del petróleo livianos por la técnica de fluorescencia ultravioleta en un rango de 0,0001 a 0,8 por ciento sobre masa. Inicia con la inyección de un volumen de muestra en un tubo de combustión de alta temperatura, donde el azufre es oxidado a dióxido de azufre. Los gases de combustión se exponen a la luz UV, la fluorescencia emitida al regresar el dióxido de azufre excitado a su estado normal es detectada por un tubo fotomultiplicador y la señal resultante es una medida del contenido de azufre.

En Guatemala, los dos principales laboratorios privados con servicio para el control de calidad de petróleo y sus derivados, utilizan el Método de la Norma ASTM D 4294 para la determinación de azufre al diésel por espectrometría de fluorescencia de rayos X. Ninguno aplica la metodología ASTM D 5453, de esta manera se propone una nueva metodología para la medición de azufre al diésel.



## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Gas *oíl* (diésel)

El gas *oíl* (diésel) o también denominado gasóleo es un combustible derivado del petróleo, compuesto principalmente por compuesto parafínicos, naftalénicos y aromáticos. El número de carbonos es casi siempre fijo y se encuentran entre C<sub>10</sub> y C<sub>22</sub>.

El origen de su denominación: diésel, proviene del inventor alemán: Rudolf Christian Karl Diésel, el cual en 1892 inventó el motor diésel. Karl Diésel en primer lugar consideró que el combustible ideal para su motor era usar carbón en polvo, pero al momento de inyectarlo en los cilindros generó una explosión que destruyó el prototipo. Al intentar entonces con otro tipo de combustibles, llegó a usar a partir del refinado del petróleo, lo que hoy se conoce como gasóleo o comúnmente denominado diésel.<sup>5</sup>

El gas *oíl* se puede decir hace parte de la nueva tendencia de combustibles, la cual está unida fundamentalmente al cumplimiento de los lineamientos ambientalistas, definiendo un nuevo concepto: gas oil reformulado que incorpora aditivos multipropósito, permitiendo satisfacer ampliamente las características mencionadas.

Este tipo de combustible tiene unas características fundamentales que se encuentran relacionadas en la siguiente tabla:

---

<sup>5</sup> Wikipedia. Gasóleo. Disponible en: < <http://es.wikipedia.org/wiki/Gas%C3%B3leo>> [Consulta: 20 de marzo de 2014].

Figura 1. **Comparación de las propiedades del diésel del petróleo con los aceites**

Propiedad	Diesel del petróleo	Aceite de girasol	Ester metílico de girasol	Aceite de colza	Ester metílico de colza
<b>Densidad (15°C) (Kg/l)</b>	<b>0.84</b>	<b>0.92</b>	<b>0.89</b>	<b>0.9</b>	<b>0.883</b>
Punto de ignición (°C)	63	215	183	200	153
Viscosidad cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	3.2	35	4.2	39	4.8
Número de cetano	45-50	33	47-51	35-40	52
Calor de combustión (Mj/kg)	44	39.5	40	-	40
Punto de enturbiamiento (°C)	0	-6.6	3	-	-3
Azufre (% peso)	0.3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Residuo de carbón (% peso)	0.2	0.42	0.05	-	-

Fuente: *Energía a debate. Propiedades del diésel.* <[http://energiaadebate.com /Articulos/Noviembre2008/imagenesnov/Sarmiento1.jpg](http://energiaadebate.com/Articulos/Noviembre2008/imagenesnov/Sarmiento1.jpg)>. Consulta: 15 de marzo de 2014.

### 2.1.1. **Tendencias mundiales de la calidad del diésel de uso automotriz**

El motor de diésel es ampliamente usado para satisfacer necesidades de transporte y otras actividades del hombre. Su eficiencia y versatilidad lo han convertido en el motor adecuado para equipos usados en la industria de la construcción, la producción de energía eléctrica, el transporte de carga y pasajeros por ferrocarril, camión y autobús, la industria agrícola, las embarcaciones de pesca pequeñas, los grandes buques para el transporte de carga y la propulsión de submarinos.

Con el incremento de la población y de los vehículos de transporte han surgido problemas de deterioro de la calidad del aire, cuyos efectos son más evidentes en las regiones densamente pobladas. A fin de contrarrestar estos

efectos, los gobiernos han ido tomando decisiones como el establecimiento de estándares de emisión, programas de verificación vehicular y empleo de combustibles menos contaminantes. Estas mejoras han traído consigo la exigencia de diésel de mayor calidad a fin de reducir el impacto ambiental de los gases por combustión del hidrocarburo.

Se presentan: la evolución, las tendencias mundiales y los estándares de la calidad del diésel en los Estados Unidos, los países de la Unión Europea y Japón, por ser los que llevan el liderazgo en este tema<sup>6</sup>.

#### **2.1.1.1. Estados Unidos**

Las acciones para reducir el impacto ambiental de los vehículos a gasolina y diésel en los Estados Unidos, se iniciaron en 1963 con la promulgación del Acta del Aire Limpio.

La CAA fue enmendada en 1970 por la Clean Air Act Ammendment (CAAA), la cual estableció la meta de reducción del 90 por ciento de las emisiones de los automóviles de gasolina nuevos a partir de 1975.

En 1974 se adoptó el criterio Promedio Empresarial de Ahorro de Combustible (Corporate Average Fuel Economy, CAFE) y en 1975 se incorporó la primera generación de convertidores catalíticos para reducir las emisiones de hidrocarburos no quemados y de monóxido de carbono (CO), lo que requirió emplear gasolina sin plomo.

---

<sup>6</sup> Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). *Análisis de la reducción del azufre en el combustible diésel en El Salvador, Guatemala, Honduras y Nicaragua*. p.13.

La CAAA fue enmendada de nuevo en 1990 para establecer un límite máximo al contenido de azufre del diésel para los autobuses escolares y camiones de carga y pasajeros modelos 1985 en adelante. Con estas medidas el contenido de azufre del diésel automotriz fue limitado a un máximo de 500 partes por millón en peso (ppm peso) a partir de 1993.

Para cumplir los estándares de emisiones de 2007 en adelante, se limitó el contenido de azufre del diésel a 15 partes por millón en peso (ppm peso), con el fin de garantizar la funcionalidad de los dispositivos instalados en los motores: convertidor de oxidación, filtros de partículas, convertidores de almacenamiento catalítico de NOx y sistema de reducción catalítica

#### **2.1.1.2. Unión Europea (UE)**

En la Comunidad Económica Europea, la Agencia Europea del Medio Ambiente ha seguido las tendencias de los Estados Unidos, aunque con desfase en la aplicación de normas de emisión, las cuales no obstante, han ido acompañadas de mayores exigencias de calidad del diésel.

Las normas de emisión de vehículos diésel inician con el establecimiento de niveles máximos permisibles a los automóviles según la directriz 91/441/EEC. Esta da origen a la Norma Euro I para el período 1992–1995; reguló por primera vez las emisiones de CO, HC, NOx y PM mediante la incorporación de convertidores catalíticos oxidantes en la mayoría de los vehículos.

Posteriormente se emite la Directriz 94/12/EEC, que promulga la Norma Euro II, vigente para los vehículos de inyección indirecta desde 1996; fijó como

meta la reducción de las emisiones de CO, HC+NOx y PM en 68, 38 y 55 por ciento, respectivamente.

Con la introducción de la Norma Euro III se fijaron disminuciones de emisiones adicionales de CO, (HC + NOx) y PM en 40, 60 y 37,5 por ciento, respectivamente, respecto del Euro II.

La Norma Euro IV estableció la reducción de emisiones de CO y HC+NOx+PM en 22 y 50 por ciento respecto de la Norma Euro III. Esta medida fue acompañada de la reducción del contenido de azufre del diésel mediante la incorporación de tecnología avanzada en los motores y en los sistemas de control de emisiones tales como: la recirculación enfriada de gases de escape.

Recientemente se adoptaron las Normas Euro V y Euro VI para reducir las emisiones de NOx en 28 y 68 por ciento respecto de la Norma Euro IV, pero el objetivo más importante es la disminución de PM en 88 por ciento respecto de la Norma Euro IV.

### **2.1.1.3. Japón**

Las primeras regulaciones de emisiones de motores diésel automotriz en Japón datan de los años 80, pero su aplicación permaneció débil hasta los años 90. En 2005 se establecieron los siguientes niveles de emisiones para motores diésel de servicio pesado: NOx: 2 g/kWh; PM: 0,027 g/kWh. Estos límites fueron los más estrictos a nivel internacional en esas fechas. A partir de 2009 fueron reducidos de la siguiente manera: NOx: 0,07 g/kWh; PM: 0,01 g/kWh.



Los grados del diésel se describen a continuación<sup>7</sup>:

- Grado N°1-D S15: combustible destilado intermedio ligero para uso en motores diésel que requieren combustible con 15 partes por millón en peso de azufre (máximo) y mayor volatilidad que la proporcionada por el combustible grado N° 2-D S15.
- Grado N°1-D S500: combustible destilado intermedio para motores diésel que requieren combustible con 500 partes por millón en peso de azufre (máximo) y mayor volatilidad que la proporcionada por el combustible grado N° 2-D S500.
- Grado N°1-D S5000: combustible destilado intermedio para motores diésel que requieren combustible con 5 000 partes por millón en peso de azufre (máximo) y con mayor volatilidad que la del combustible grado N° 2-D S5000.
- Grado N°2-D S15; estos combustibles son apropiados para:
  - Motores diésel que operan a alta velocidad y los que requieren combustibles de azufre ultra bajo.
  - Motores diésel que operan con altas cargas y velocidades uniformes.
  - Motores diésel que no requieren combustibles con alta volatilidad.
- Grado N°2-D S500: incluye las categorías de azufre bajo y destilados intermedios del tipo gasóleo con menor volatilidad que el grado N°1 S500. Estos combustibles son aplicables en:
  - Motores diésel que operan a alta velocidad.
  - Motores diésel que operan a altas cargas y velocidades uniformes.
- Grado N° 2-D S5000: es especialmente apropiado para condiciones de velocidad y carga variables. Incluye las categorías de azufre bajo y

---

<sup>7</sup> Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). *Análisis de la reducción del azufre en el combustible diésel en El Salvador, Guatemala, Honduras y Nicaragua*. p.32.

destilados intermedios del tipo gasóleo con menor volatilidad que el grado N°1 S5000.

Tabla I. **Calidad del diésel en América Latina**

País	Grado	Número de Cetano, mínimo	Índice de Cetano, mínimo	Azufre, ppm en peso máximo
Argentina	Grado 2	49	46	2 000/1 500 <sup>a</sup>
Argentina	Grado 3 (ultra)	51	48	10
Bolivia	Diesel Oil	45	45	5 000
Brasil	Diesel B S-1800	42	45	1 800
Brasil	Diesel B S-500	42	45	500
Brasil	Diesel B S-50	46	46	50
Chile	Diesel A	50	50	50
Chile	Diesel B	50	50	50
República de Colombia	Corriente	43	45	500
República de Colombia	Extra	45	45	500/50 <sup>b</sup>
Ecuador	Diesel 2	-	45	7 000
Ecuador	Premium	-	45	500
Paraguay	Tipo I	45	45	4 000
Paraguay	Tipo II	48	48	2 000
Paraguay	Tipo III	50	50	500
Perú	Diesel 2	45	40	5 000
Perú	B5 S-50	40	40	50
Uruguay	Gas oil	45	-	7 000
Uruguay	Gas oil especial	48	48	500

Fuente: CEPAL. *Análisis de la reducción de azufre en el combustible diésel en El Salvador, Guatemala, Honduras y Nicaragua*. p. 35.

### 2.1.2. Efectos del contenido de azufre en el diésel

El contenido de azufre en el combustible afecta a los motores diésel de 2 formas diferentes. Una tiene que ver con la contaminación ambiental por la emisión de SO<sub>x</sub> de los gases producidos en la combustión y otra directamente a las partes que componen los motores.

### **2.1.2.1. Contenido de azufre y su efecto en las partes del motor**

El contenido de azufre en el diésel es una de las fuentes principales de las emisiones de partículas menores, porque al quemarse se transforma en partículas de sulfatos que se emiten por el tubo de escape. Los depósitos de azufre dañan los inyectores y corroen anillos, pistones y cilindros hasta dejarlos inservibles según la cantidad de azufre acumulada.

Los depósitos de azufre en los inyectores provocan deficiencias de inyección del diésel en la cámara de combustión, provocando pérdidas de combustible de hasta un 15 por ciento en recorridos urbanos y de un 5 por ciento en carretera.

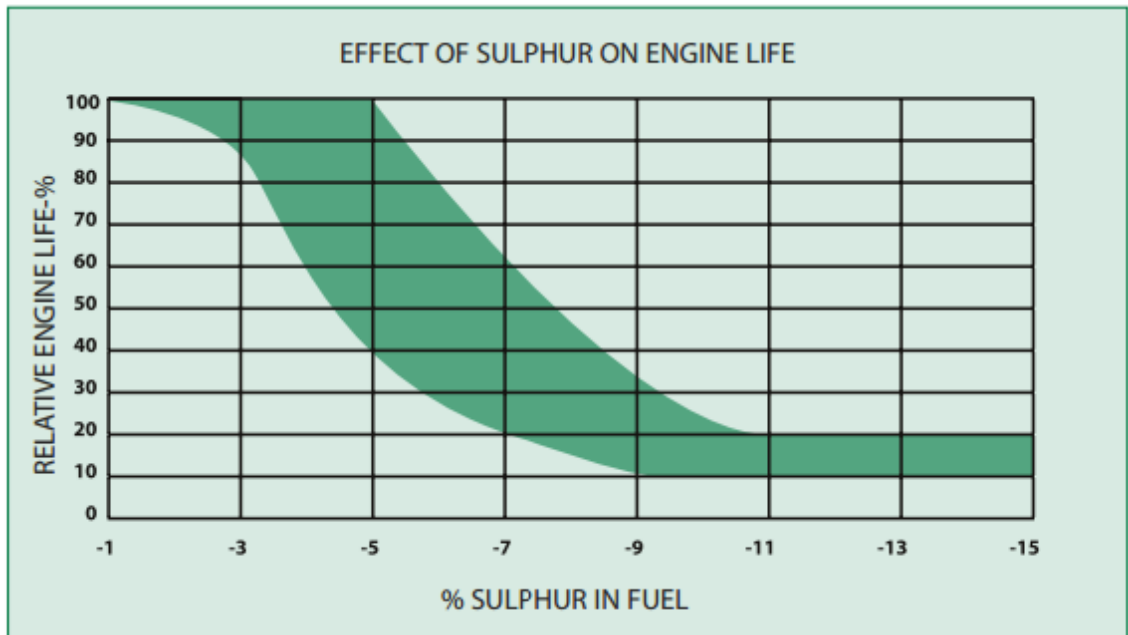
Otro efecto estudiado del depósito de azufre en los inyectores, es la pérdida de cerca del 30 por ciento de la restricción del flujo del diésel en comparación con un inyector limpio; la acumulación de azufre en los inyectores también impone la necesidad de efectuar cambios frecuentes del aceite lubricante del motor para reducir el impacto del dióxido y el trióxido de azufre,  $SO_2$  y  $SO_3$ .

Estos efectos del azufre en los motores se traducen en mayores costos de mantenimiento y menor tiempo de vida útil de las unidades. En el siguiente gráfico se ilustra el efecto del azufre en la vida del motor. Se puede observar que su reducción de 15 000 partes por millón a menos de 1 000 partes por millón aumenta la vida útil del motor casi en un 80-90 por ciento<sup>8</sup>.

---

<sup>8</sup> United Nations Environment Programme. *Opening the Door to Cleaner Vehicles in Developing and Transitions Countries: The Role of Lower Sulphur Fuels*. p. 29.

Figura 2. **Disminución de la vida útil del motor debido al aumento de los niveles de azufre en el combustible**



Fuente: UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. *Opening the Door to Cleaner Vehicles in Developing and Transitions Countries: The Role of Lower Sulphur Fuels*. p. 30.

#### **2.1.2.2. Contenido de azufre y su efecto en los sistemas de control de emisiones**

La promulgación de estándares de emisiones más estrictos para los vehículos diésel livianos y pesados de carga y pasajeros, obligó a la industria de la refinación a producir combustibles con menor contenido de azufre. El primer paso fue reducirlo de un 0,3 por ciento (3 000 partes por millón) a un límite máximo de 0,05 por ciento (500 parte por millón).

La tecnología aplicada a nivel mundial es la Recirculación de los Gases de Escape (EGR). El propósito de este sistema es reducir la proporción de óxido de nitrógeno en los gases de escape que se forman cuánto más alta es la temperatura en la cámara de combustión.

El filtro de partículas diésel, denominado también FAP o DPF (en francés o inglés), es un elemento situado en el escape que sirve para eliminar una parte de los contaminantes de la combustión, las partículas. Es obligatorio en los vehículos diésel, aplicándose para cumplir las Normas EURO IV y V de control de emisiones contaminantes.<sup>9</sup>

Existen dos tipos de filtros de partículas: filtros de partículas de regeneración continua y filtros de partículas catalizadas. Ambas tecnologías permiten reducir las partículas menores en más de un 95 por ciento. Para lograr esta disminución se requiere un contenido de azufre menor a 15 partes por millón. Un contenido de azufre de 30 partes por millón disminuiría la eficiencia del filtro en un 73 por ciento.

## **2.2. Análisis instrumental**

En la actualidad hay una gran cantidad de instrumentos impresionantes e ingeniosos con los que se puede obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición y estructura de la materia. Los métodos analíticos se clasifican con frecuencia en clásicos o instrumentales. Los clásicos, precedieron a los métodos instrumentales por un siglo o más.

---

<sup>9</sup> Total. Problemas con el FAP. Disponible en: <[http://www.es.total.com/es/escorporate.nsf/V5\\_OPM/0F9287598B79883CC12578FB0040B0F0?OpenDocument](http://www.es.total.com/es/escorporate.nsf/V5_OPM/0F9287598B79883CC12578FB0040B0F0?OpenDocument)>. [Consulta: 25 de marzo de 2014].

### **2.2.1. Métodos clásicos**

En la época temprana de la química, la mayor parte de los análisis se ejecutaban separando los componentes de interés, los analitos, que se encontraban en una muestra mediante precipitación, extracción o destilación. En el caso de los análisis cuantitativos, la cantidad de analito se determinaba mediante mediciones gravimétricas o volumétricas.<sup>10</sup>

En las mediciones gravimétricas se determinaba la masa del analito o de algún compuesto producido a partir de él. En los procedimientos volumétricos, se medía el volumen o la masa de un reactivo estándar necesario para reaccionar por completo con el analito.

Estos métodos clásicos para separar y determinar analitos, se usan en la actualidad en muchos laboratorios. Sin embargo, el grado de su aplicación general está disminuyendo con el paso del tiempo y con el surgimiento de métodos instrumentales.

### **2.2.2. Métodos instrumentales**

A principios del siglo XX, los científicos empezaron a explotar fenómenos distintos de los usados en los métodos clásicos para resolver problemas analíticos. Por tanto, la medición de propiedades físicas del analito, tales como: conductividad, potencial de electrodo, absorción de la luz o emisión de la luz, relación masa/carga y fluorescencia, empezaron a usarse en el análisis cuantitativo. Además, técnicas cromatográficas y electroforéticas muy efectivas empezaron a reemplazar la destilación, extracción y precipitación para la

---

<sup>10</sup> SKOOG, Douglas A.; et al. *Principios de análisis instrumental*. p. 1.

separación de componentes de mezclas complejas antes de su determinación cualitativa o cuantitativa.

En la siguiente tabla se enlista la mayor parte de las propiedades características que se usan en la actualidad en el análisis instrumental. La mayor parte de ellas requiere una fuente de energía para estimular una respuesta que se puede medir en un analito. Las fuentes de energía pueden tomar la forma de un cambio térmico rápido como en el ejemplo anterior; la radiación electromagnética de una región seleccionada del espectro; la aplicación de una cantidad eléctrica, como voltaje, corriente o carga.

Figura 3. **Propiedades físicas y químicas usadas en los métodos instrumentales**

Propiedades características	Métodos instrumentales
Emisión de radiación	Espectroscopia de emisión (rayos X, UV, luz visible, de electrones, de Auger); fluorescencia, fosforescencia y luminiscencia (rayos X, UV y luz visible)
Absorción de radiación	Espectrofotometría y fotometría (rayos X, UV, luz visible, IR); espectroscopia fotoacústica; resonancia magnética nuclear y espectroscopia de resonancia de espín electrónico
Dispersión de radiación	Turbidimetría; nefelometría; espectroscopia Raman
Refracción de radiación	Refractrometría; interferometría
Difracción de radiación	Métodos de rayos X y difracción electrónica
Rotación de radiación	Polarimetría; dispersión óptica rotatoria; dicroísmo circular
Potencial eléctrico	Potenciometría; cronopotenciometría
Carga eléctrica	Coulombimetría
Corriente eléctrica	Amperometría; polarografía
Resistencia eléctrica	Conductometría
Masa	Gravimetría (microbalanza de cristal de cuarzo)
Razón masa/carga	Espectrometría de masas
Velocidad de reacción	Métodos cinéticos
Características térmicas	Gravimetría térmica y titulometría; calorimetría de barrido diferencial; análisis térmicos diferenciales; métodos conductimétricos térmicos
Radiactividad	Métodos de activación y de dilución de isótopos

Fuente: SKOOG, Douglas A. *Principios de análisis instrumental*. p. 2.

### **2.2.2.1. Instrumentos para análisis**

Un instrumento para análisis químico convierte la información acerca de las características físicas o químicas de un analito en datos que puede manipular e interpretar el ser humano. Por tanto, un instrumento analítico se puede considerar como un dispositivo de comunicación entre el sistema motivo de estudio y el investigador.<sup>11</sup>

Para recuperar la información deseada del analito, es necesario proporcionar un estímulo, el cual está casi siempre en la forma de energía electromagnética, eléctrica, mecánica o nuclear. El estímulo extrae una respuesta del sistema en estudio, cuya naturaleza y magnitud están regidas por las leyes fundamentales de la química y la física. La información resultante está contenida en los fenómenos que resultan de la interacción del estímulo con el analito.

En general, los instrumentos para análisis químico constan de solo unos elementos básicos, para entender las relaciones entre las piezas de estos instrumentos y el flujo de información desde las características del analito, pasando por todos los componentes hasta los resultados numéricos o gráficas que produce el instrumento, conviene explorar cómo se puede representar y transformar la información de interés.

### **2.2.2.2. Dominio de los datos**

La información se puede codificar o representar mediante características físicas y químicas, y en particular por medio de señales eléctricas, como la corriente, el voltaje y la carga. Los diversos modos de codificar la información

---

<sup>11</sup> SKOOG, Douglas A.; et al. *Principios de análisis instrumental*. p. 3.

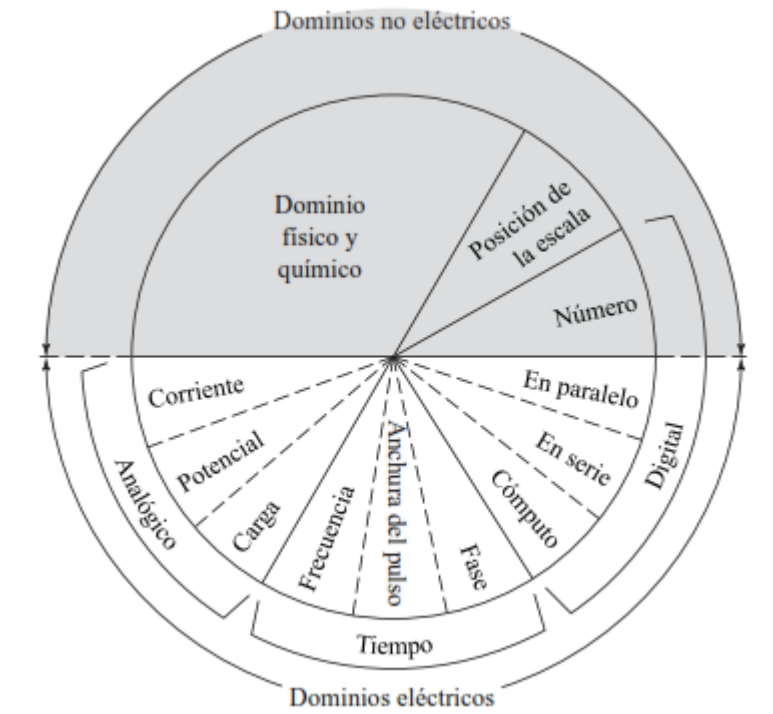


se llaman: dominios de los datos. Estos pueden dividirse en: dominios no eléctricos y dominios eléctricos.

- Dominios no eléctricos

El proceso de medición empieza y termina en los dominios no eléctricos. Entre estas características están la longitud, densidad, composición química, intensidad de la luz, presión y otros.

Figura 4. **Mapa de dominio de datos**



Fuente: SKOOG, Douglas A. *Principios de análisis instrumental*. p. 4.

El surgimiento de los procesadores de señales electrónicas baratas, los transductores sensibles y los dispositivos que proporcionan las lecturas

ocasionaron el desarrollo de una gran diversidad de instrumentos electrónicos, los cuales reciben la información de los dominios no eléctricos, la procesan en los dominios eléctricos y para finalizar, la presentan en una forma no electrónica.

La información que se busca, inicia en las propiedades del analito y termina en un número, y ambas son representaciones no eléctricas. El principal objetivo de una medición analítica es obtener un resultado numérico final que sea proporcional a la característica física o química del analito que se buscaba.

- Dominios eléctricos

Se dividen en: dominios analógicos, dominios de tiempo y dominio digital. Cualquier proceso de medida se puede representar como una serie de conversiones entre dominios.<sup>12</sup>

- Señales del dominio analógico: la información se codifica como la magnitud de una de las cantidades eléctricas: voltaje, corriente, carga o potencia. Estas cantidades son continuas en amplitud y tiempo. Las magnitudes de las cantidades analógicas se pueden medir en forma continua, o bien se pueden muestrear en puntos específicos en el tiempo de acuerdo con las necesidades de un experimento particular.

Como el ruido de origen eléctrico influye en la magnitud de las señales eléctricas, las señales analógicas son especialmente susceptibles a él, que es resultado de las interacciones dentro de los circuitos de medición o de otros dispositivos eléctricos en las

---

<sup>12</sup> SKOOG, Douglas A.; et al. *Principios de análisis instrumental*. p. 4.

- cercanías del sistema de medición. Este ruido indeseable no guarda relación con la información de interés, por lo que se han ideado métodos para minimizar sus efectos.
- Información del dominio del tiempo: la información se almacena en el dominio del tiempo como la relación temporal de fluctuaciones de señal y no de amplitudes de señales. En el caso de instrumentos que generan señales periódicas, la cantidad de ciclos de la señal por unidad de tiempo es la frecuencia, y el tiempo requerido por cada ciclo es su período.
  - Información digital: los datos se codifican en el dominio digital en un esquema de dos niveles. La información se puede representar mediante el estado de una lámpara o un foco, un diodo emisor de luz, un conmutador manual o una señal de nivel lógico, para citar sólo algunos ejemplos.

La característica común que poseen estos dispositivos es que cada uno de ellos debe estar en uno de dos estados únicos. Por ejemplo, las luces y los interruptores podrían estar sólo en encendido o apagado (*ON* y *OFF*), y las señales de nivel lógico podrían ser sólo *HI* (está por arriba del umbral) y *LO* (abajo del umbral). La definición de lo que significa encendido y apagado o abierto y cerrado (*ON* y *OFF*) para los interruptores y luces se entiende, en el caso de las señales eléctricas, como en las señales del dominio del tiempo, se debe definir un nivel de señal arbitrario que distinga entre *HI* y *LO*. Esta definición dependería de las condiciones de un experimento, o de las características de los dispositivos electrónicos que se usen.

### **2.2.2.3. Detectores, transductores y sensores**

En automatización hay que disponer de elementos que adapten las magnitudes de referencia (variables de entrada) en otro tipo de magnitudes proporcionales a las anteriores, de manera que estos últimos sean interpretables por el sistema y así se pueda realizar un buen control del proceso.

- Detectores

Se refiere al conjunto completo de instrumentos que indica o registra cantidades físicas o químicas. Un ejemplo es el detector de luz ultravioleta (UV), que se usa a menudo para indicar o registrar la presencia de analitos extraídos en la cromatografía de líquidos.

- Transductores

Se refiere de manera específica a aquellos dispositivos que transforman la información en los dominios no eléctricos, y a la inversa. Entre los ejemplos están los fotodiodos, fotomultiplicadores y otros fotodetectores electrónicos, que producen corriente o voltaje proporcionales a la energía radiante de la radiación electromagnética que incide en sus superficies.

- Sensor

Se refiere la clase de dispositivos analíticos que tienen la aptitud de supervisar especies químicas específicas en forma continua y reversible.

#### **2.2.2.4. Instrumentos de lectura**

Un instrumento de lectura es un transductor que transforma la información de un dominio eléctrico en una forma que puede entender un ser humano. Por lo regular, la señal transducida toma la forma de un resultado alfanumérico o la salida gráfica de un tubo de rayos catódicos, una serie de números de una pantalla digital, la posición de una manecilla en un medidor de escalas y, a veces el oscurecimiento de una placa fotográfica. En algunos ejemplos, el instrumento de lectura se puede acomodar para dar en forma directa la concentración del analito.

#### **2.2.2.5. Computadoras en instrumentos**

La mayoría de los instrumentos analíticos modernos contienen o están conectados a uno o más dispositivos electrónicos complejos y a convertidores del dominio de los datos, como amplificadores operacionales, circuitos integrados, convertidores de datos analógicos en digitales y de digitales en analógicos, contadores, microprocesadores y computadoras.

#### **2.2.2.6. Calibración de métodos instrumentales**

Una parte muy importante de todos los procedimientos analíticos es la calibración y estandarización del proceso. La calibración determina la relación entre la respuesta analítica y la concentración del analito. Casi todos los métodos analíticos requieren algún tipo de calibración según normas químicas.<sup>13</sup>

---

<sup>13</sup> SKOOG, Douglas A.; et al. *Principios de análisis instrumental*. p. 11.

- Comparación con estándares

En esta sección se describen dos tipos de métodos de comparación, la técnica de comparación directa y el procedimiento de titulación.

- Comparación directa: algunos procedimientos analíticos requieren la comparación de una propiedad del analito (o del producto de una reacción con el analito) con estándares o patrones tales que, la propiedad que se está probando concuerde de manera muy cercana con la del estándar.
- Titulación: están entre las más precisas de todos los procedimientos analíticos. En una titulación, el analito reacciona con un reactivo estandarizado, el titulante, en una reacción de estequiometría conocida. Por lo regular, la cantidad de titulante varía hasta que se alcanza la equivalencia química, según lo indica el cambio del color del indicador químico o el cambio en una respuesta del instrumento.

- Calibración de un estándar externo

Un estándar o patrón externo se prepara por separado de la muestra. En cambio, un estándar interno se añade a la muestra. Los estándares externos se usan para calibrar instrumentos y procedimientos cuando no hay efectos de interferencia de la matriz de componentes sobre la disolución del analito. Se prepara una serie de tales estándares externos que contienen el analito en concentraciones conocidas. Lo ideal es usar tres o más de las disoluciones en el proceso de calibración.

La calibración se consigue al obtener la señal de respuesta (absorbancia, altura del pico, área del pico) en función de la concentración conocida del analito. Una curva de calibración se prepara con una gráfica de los datos o ajustándoles una ecuación matemática aceptable, como la ecuación de la recta dada por la pendiente y la ordenada al origen que se usa en el método de los mínimos cuadrados lineales. El paso siguiente es la etapa de predicción, en la que se obtiene la señal de respuesta para la muestra y se usa para predecir la concentración desconocida del analito, a partir de la curva de calibración o de la ecuación de mejor ajuste. La concentración del analito en la muestra original, se calcula luego aplicando los factores de dilución convenientes tomados de los pasos que se siguieron para preparar la muestra.

### **2.3. Validación y verificación de métodos de ensayo**

Los métodos utilizados en un laboratorio de análisis químicos han de ser evaluados y sometidos a prueba para asegurarse de que producen unos resultados válidos y coherentes con el objetivo previsto, es decir, han de ser validados. La verificación supone menos operaciones experimentales que la validación.

Los procedimientos recomendados por los fabricantes han de respetarse lo máximo posible. En caso contrario, si se introducen cambios importantes, se necesitará una validación completa. Si un método se modifica o se aplica en una situación, se necesitará una revalidación o una verificación.

La validación o la verificación de un método se realiza mediante una serie de pruebas normalizadas y experimentales de las que se obtienen datos sobre su exactitud y precisión. Una vez validados o verificados los métodos, su

utilización habitual en el laboratorio debe ser autorizada formalmente por la persona responsable.

### **2.3.1. Verificación del método**

Si bien la Norma ISO/IEC 17025 no requiere la validación de los métodos normalizados aplicados en un laboratorio específico, sí establece que se deberán obtener datos sobre el rendimiento de su propio uso, es decir que siempre resulta apropiado contar con algún grado de validación, incluso cuando se utilicen métodos normalizados.

Con frecuencia se asume que los métodos normalizados se pueden aplicar directamente y que se alcanzarán los niveles de rendimiento publicados por quienquiera que utilice el método, pero este no es un supuesto seguro. Se debe al menos practicar con el método a través de un proceso de capacitación para alcanzar una competencia aceptable. Ante los cambios de analista es más relevante controlar el rendimiento del analista respecto a lo que se requiere y no según la información publicada en el método.<sup>14</sup>

La verificación, tiene generalmente como objetivo; el comprobar que el laboratorio domina el método de ensayo normalizado y lo utiliza correctamente, en caso de tratarse de un método normalizado modificado para la verificación, se requiere solo realizar aquellas pruebas que indiquen que la variación realizada no afecta el ensayo. En relación a los parámetros de validación o verificación, estos deberán determinarse de acuerdo al tipo de método. Para este fin la siguiente tabla puede ser utilizada como guía:

---

<sup>14</sup> Diana Lilian Sánchez Martínez. *Validación de Métodos de Análisis Químicos*. Disponible en: <[http://200.69.103.48/comunidad/estudiantes/dlilian/que\\_es\\_valid.htm](http://200.69.103.48/comunidad/estudiantes/dlilian/que_es_valid.htm)>. [Consulta: 25 de marzo de 2014].



Tabla II. **Parámetros de validación y verificación**

PARAMETRO A EVALUAR	CARACTERISTICA(S)	METODO CUALITATIVO	METODO CUANTITATIVO		
			NORMALIZADO	MODIFICADO	NUEVO
SELECTIVIDAD	Identificación analito Interferencia de matriz	Sí	No	Sí	Sí
LINEALIDAD	Rango lineal	No	Sí	Sí	Sí
SENSIBILIDAD	Pendiente	No	Sí o No	Sí	Sí
LIMITES	Critico (LC) Detección (LOD) Cuantificación (LOQ)	Sí	Sí o No	Sí	Sí
PRECISION	Repetibilidad Reproducibilidad	No	Sí	Sí	Sí
VERACIDAD	Sesgo (s) Recuperación (R)	No	Sí o No	Sí o No	Sí
ROBUSTEZ	Test de Youden y Steiner	No	No	Sí o No	Sí
APLICABILIDAD	-----	Sí	Sí	Sí	Sí

Fuente: Instituto de Salud Pública Chile. *Aspectos generales sobre la validación de métodos*. p. 24.

### 2.3.1.1. **Desarrollo de pruebas de parámetros de validación**

Para el desarrollo de las pruebas de validación, los analistas a cargo deberán conocer el procedimiento del método de ensayo y el número de ensayos o mediciones a realizar de acuerdo a lo establecido en el plan de validación. Los resultados obtenidos en cada prueba deben ser debidamente registrados y almacenados. Los ensayos o mediciones realizadas serán con el fin de poder realizar las siguientes pruebas de parámetros de validación:

- Selectividad
- Linealidad

- Sensibilidad
- Límites de detección y cuantificación
- Exactitud
- Precisión
- Robustez

Se deberá evaluar para cada parámetro de validación, si los resultados de las pruebas son satisfactorios, es decir; si cumplen con los criterios de aceptabilidad establecidos en el plan, se considera que el método es aceptable.<sup>15</sup>

#### 2.3.1.1.1. Límite de detección y cuantificación

La definición cualitativa más generalmente aceptada del límite de detección, es que es la concentración o masa mínima del analito que puede ser detectada con un nivel de confianza conocido. Este límite depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el tamaño de las fluctuaciones estadísticas en la señal blanco.<sup>16</sup>

La mínima señal analítica distinguible  $S_m$  se toma luego como la suma de la media de la señal blanco más un múltiplo  $k$  de la desviación estándar del blanco  $\bar{s}_{bl}$ . Es decir:

$$S_m = \bar{s}_{bl} + kS_{bl} \quad \text{[Ecuación 1]}$$

<sup>15</sup> Instituto de Salud Pública Chile. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos.* p. 25.

<sup>16</sup> SKOOG, Douglas A.; et al. *Principios de análisis instrumental.* p. 20.

Donde:

$S_m$  = mínima señal distinguible, conteos.

$\bar{s}_{bl}$  = media de la señal del blanco, conteos.

$k$  = múltiplo.

$S_{bl}$  = desviación estándar de las mediciones del blanco, conteos.

Se puede determinar tomando 20 o 30 mediciones del blanco, de preferencia a lo largo de un lapso grande. Los datos resultantes se tratan estadísticamente para obtener  $\bar{s}_{bl}$  y  $S_{bl}$ . Para finalizar, la pendiente de la curva de calibración se usa para convertir  $S_m$  en  $C_m$ , lo cual se define como el límite de detección:

$$C_m = \frac{S_m - \bar{s}_{bl}}{m} \quad \text{[Ecuación 2]}$$

Donde:

$C_m$  = límite de detección y límite cuantificación, ppm.

$S_m$  = mínima señal distinguible, conteos.

$\bar{s}_{bl}$  = media de la señal del blanco, conteos.

$m$  = pendiente de curva de calibración, conteos/ppm.

Se han utilizado numerosas opciones basadas correcta o incorrectamente en las estadísticas  $t$  y  $z$  para determinar un valor de  $k$ . Un valor razonable para la constante es  $k = 3$  para el límite de detección y para el límite de cuantificación  $k = 10$ .

#### **2.3.1.1.2. Sesgo**

La diferencia entre la expectativa relativa a los resultados de un ensayo o una medición y el valor verdadero. En la práctica el valor convencional de

cantidad puede sustituir el valor verdadero. El sesgo es el error sistemático total en contraposición al error aleatorio.

Para determinar el sesgo puede utilizarse material de referencia, material fortificado, material control, material ensayo de aptitud: para este fin se debe medir un analito de concentración conocido y se determina la diferencia en valor absoluto entre el valor conocido y la media del valor obtenido. Una diferencia sistemática importante en relación al valor de referencia aceptado se refleja en un mayor valor del sesgo, cuanto más pequeño es el sesgo, mayor veracidad indica el método.<sup>17</sup>

$$Ss = X - X_a \quad \text{[Ecuación 3]}$$

Donde:

$Ss$  = sesgo, ppm.

$X$  = valor promedio de las lecturas obtenidas, ppm.

$X_a$  = valor certificado del material de referencia o valor esperado, ppm.

### **2.3.1.1.3. Recuperación**

Es la fracción de la sustancia agregada a la muestra (muestra fortificada) antes del análisis, al ser analizadas muestras fortificadas y sin fortificar.

La recuperación permite ver el rendimiento de un método analítico en cuanto al proceso de extracción y la cantidad del analito existente en la muestra

---

<sup>17</sup> Instituto de Salud Pública Chile. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos.* p. 38.

original. Por lo cual, la recuperación esta intrínsecamente relacionada a las características de la matriz de la muestra.<sup>18</sup>

Se recomienda realizar a lo menos 6 mediciones de cada uno en lo posible en tres niveles. Se debe considerar al elegir estos niveles el rango de la curva de calibración del método, el LOD y el LMP establecido. De manera que los niveles seleccionados permitan entregar la mejor información posible respecto a la capacidad de recuperación del método, en cuanto a estos valores críticos. Se calcula de la siguiente manera:

$$R = \frac{C_e - C_0}{C_a} \quad \text{[Ecuación 4]}$$

Donde:

$R$  = recuperación

$C_e$  = concentración del analito de la muestra enriquecida

$C_0$  = concentración del analito en la muestra sin adicionar

$C_a$  = concentración del analito adicionado a la muestra enriquecida

#### **2.3.1.1.4. Repetitividad**

La precisión podrá establecerse en términos de repetibilidad y reproducibilidad. El grado de precisión se expresa habitualmente en términos de imprecisión y se calcula como desviación estándar de los resultados.

Es la precisión bajo las condiciones de repetibilidad, es decir; condiciones donde los resultados de análisis independientes se obtienen con el mismo

---

<sup>18</sup> Instituto de Salud Pública Chile. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos.* p. 40.

método en *ítems* de análisis idénticos en el mismo laboratorio y por el mismo operador utilizando el mismo equipamiento dentro de intervalos cortos de tiempo.

Se puede determinar registrando a lo menos 6 mediciones bajo las mismas condiciones (mismo operador, mismo aparato, mismo laboratorio y en corto intervalo de tiempo) de un analito en un material de referencia. Calcular la desviación estándar ( $S_r$ ) y el porcentaje de coeficiente de variación ( $CV_r\%$ ).

#### 2.3.1.1.5. Reproducibilidad

Es la precisión bajo las condiciones de reproducibilidad, es decir; condiciones donde los resultados de los análisis se obtienen con el mismo método en *ítem* idénticos de análisis en condiciones diferentes, ya sea de laboratorio, diferentes operadores, usando distintos equipos, entre otros.

Para determinar la precisión de la reproducibilidad intralaboratorio ( $R_i$ ) (es decir, la precisión dentro de un laboratorio), se sugiere realizar 3 mediciones de un Material de Referencia Certificado (MRC) o material control una vez por cada semana o el comportamiento de la curva de calibración en 3 días distintos. Al igual que la repetitividad registra 10 mediciones entre días distintos, calcular la desviación estándar y el porcentaje de coeficiente de variación.<sup>19</sup>

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n}} \quad \text{[Ecuación 5]}$$

---

<sup>19</sup> Instituto de Salud Pública Chile. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos.* p. 42.

Donde:

$S$  = desviación estándar, ppm.

$x$  = medición de concentración, ppm.

$\bar{x}$  = promedio de mediciones de concentración, ppm.

$n$  = número de mediciones.

### **3. DISEÑO METODOLÓGICO**

#### **3.1. Variables**

Para el desarrollo del presente trabajo de investigación, fue necesario definir las variables de operación (dependiente e independiente), para cada una de las etapas que se incluyeron en la misma. La parte experimental se dividió en dos fases fundamentales, las cuales son:

- Implementación de la norma
  - Editar los eventos que programen el análisis de muestra.
  - Calibración del analizador
  
- Verificación de la norma
  - Determinación de recuperación, sesgo, límite de detección, límite de cuantificación, reproducibilidad, repetitividad y comparación intralaboratorio.



Fase 1: implementación de la Norma ASTM D 5453

Tabla III. **Variables dependientes para la implementación**

No.	Variable	Dimensional	Factor potencial de diseño		Factores perturbadores	
			Constante	Variable	Controlables	No controlables
<b>Editar los eventos que programen el análisis de una muestra diésel.</b>						
1.	Secuencia de los eventos	-----	X		X	
2.	Tiempo de inyección	Segundo	X		X	
<b>Calibración del analizador</b>						
1	Respuesta del analizador por cada concentración	Conteos		X		X
2	Ganancia	-----	X		X	
3	Sensibilidad	—	X		X	
4	Voltaje	—		X		X

Fuente: elaboración propia.

Tabla IV. **Variables independientes para la implementación**

No.	Variable	Dimensional	Factor potencial de diseño		Factores perturbadores	
			Constante	Variable	Controlables	No controlables
<b>Editar los eventos que programen el análisis de una muestra diésel.</b>						
1.	Velocidad de inyección	μL/s	X		X	
<b>Calibración del analizador</b>						
1	Concentración	mg/kg	X		X	
2	Temperatura del horno	°C	X		X	
3	Flujos de gases	mL/min	X		X	
4	Volumen de inyección	μL	X		X	

Fuente: elaboración propia.

Fase 2: verificación de la Norma ASTM D 5453

Tabla V. **Variables dependientes para la verificación**

No.	Variable	Dimensional	Factor potencial de diseño		Factores perturbadores	
			Constante	Variable	Controlables	No controlables
<b>Recuperación</b>						
1.	Recuperación	%		X		X

Continuación de la tabla V.

2.	Concentración dada por el analizador	mg/kg		X		X
<b>Sesgo e intercomparación</b>						
1.	Sesgo	mg/kg		X		X
2.	Concentración dada por el analizador	mg/kg		X		X
<b>Límite de detección y límite de cuantificación</b>						
1.	Número de corridas	Adimensional		X	X	
2.	Límite de detección	mg/kg	X		X	
3.	Límite de cuantificación	mg/kg	X		X	
<b>Reproducibilidad y repetitividad</b>						
1.	Desviación estándar	mg/kg		X		X
2.	Número de corridas	Adimensional		X	X	

Fuente: elaboración propia.

Tabla VI. **Variables independientes para la verificación**

No.	Variable	Dimensional	Factor potencial de diseño		Factores perturbadores	
			Constante	Variable	Controlables	No controlables
<b>Recuperación</b>						
1.	Concentración teórica	mg/kg	X		X	
2.	Concentración inicial de la muestra	mg/kg	X		X	
<b>Sesgo e intercomparación</b>						
1.	Concentración del MRC o referencia	mg/kg	X		X	
<b>Límite de detección y límite de cuantificación</b>						
1.	Respuesta del blanco	Conteos		X		X
2.	Pendiente de curva de calibración	Conteos/mg/kg	X		X	
<b>Reproducibilidad y repetitividad</b>						
1.	Concentración del MRC por el analizador	mg/kg		X		X

Fuente: elaboración propia.

### **3.2. Delimitación de campo de estudio**

La delimitación del campo de estudio se refiere a la clasificación del trabajo de investigación según el campo de estudio, proceso, material de estudio y ubicación de la misma.

- Campo de estudio: control de calidad de hidrocarburos; análisis cuantitativo; análisis instrumental.
- Proceso: editar y configurar los eventos que programen el proceso de análisis de una muestra de combustible según Método ASTM D 5453. Realizar las curvas de calibración para los distintos intervalos de concentración por medio de diluciones de estándares. La verificación del método normalizado se hará por medio de la evaluación de parámetros: recuperación, sesgo, límites de detección y cuantificación, repetitividad, reproducibilidad y comparación intralaboratorio.
- Material de estudio: analizador de azufre marca Antek serie 9000 y muestras de aceite combustible diésel.
- Ubicación: en las instalaciones del área de hidrocarburos de Los Laboratorios Técnicos del Ministerio de Energía y Minas de Guatemala.

### **3.3. Recursos humanos disponibles**

Los recursos humanos disponibles, se refieren a las personas que desempeñan el trabajo de investigación, que participan como asesores y ejecutores del proyecto.

- Persona que realiza el estudio: Max Francisco Pérez Medrano.
- Asesorado por: Ingeniero Químico.  
Julio Francisco Villacinda Maldonado.  
Colegiado Núm. 481.
- Colaboración: Mario Molina Porras.  
Servicio al cliente, Kolda Corporation.

### **3.4. Recursos materiales disponibles**

Los recursos materiales disponibles, se refieren a las instalaciones, equipo, reactivos, materiales e insumos con los que fue posible realizar el trabajo de investigación

#### **3.4.1. Calibración del analizador de azufre**

Se menciona el equipo, cristalería y reactivos utilizados en la preparación por dilución gravimétrica de los estándares utilizados para la creación de las curvas de calibración.

- Equipo
  - Analizador Antek serie 9000
  - Balanza analítica
  - micropipeta
- Cristalería
  - *Beacker* de 50 mL
  - Balones aforados de 10 mL

- Vidrios de reloj
- Pipeta volumétrica de 1 mL
- Microjeringa
- Frascos pequeños
- Reactivos
  - Estándar Conostan de azufre en diésel, blanco 0 % w/w
  - Estándar Conostan de azufre en diésel 0,0005 % w/w
  - Estándar Conostan de azufre en diésel 0,0050 % w/w
  - Estándar Conostan de azufre en diésel 0,01 % w/w
  - Estándar Conostan de azufre en diésel 0,3 % w/w
  - Estándar Conostan de azufre en diésel 0,5 % w/w

#### **3.4.2. Determinación del parámetro recuperación**

Se menciona el equipo, cristalería y reactivos utilizados en la preparación por dilución gravimétrica de las muestras fortificadas para la determinación del parámetro recuperación.

- Equipo
  - Analizador Antek serie 9000
  - Balanza analítica
  - Micropipeta
- Cristalería
  - *Beacker* de 50 mL
  - Balón aforado de 10 mL
  - Pipeta volumétrica de 1 mL
  - Microjeringa

- Frascos pequeños
- Perilla de succión
- Reactivos
  - Estándar Conostan de Azufre en diésel 0,5 % w/w
  - Aceite mineral

### **3.4.3. Determinación de los parámetros sesgo y comparación intralaboratorio**

Se mencionan el equipo, cristalería y reactivos utilizados para la comparación intralaboratorio de la Norma ASTM D 5453 con la Norma ASTM D 129.

- Equipo
  - Analizador Antek serie 9000
  - Bomba calorimétrica
  - Horno
  - Mufla
  - Balanza analítica
  - Plancha de agitación con calentamiento
- Cristalería
  - *Beacker* de 500 mL
  - Embudo pequeño
  - Balón aforado 1 000 mL
  - Pipetas serológicas 1, 5, 10 y 25 mL
  - Varillas de agitación
  - Crisoles de 25 mL



- Bureta de 50 mL
- Matraz de 500 mL
- Microjeringa
- Frascos pequeños
  
- Reactivos
  - Material de referencia NIST 1624d
  - Material de referencia NIST 2770
  - Ácido clorhídrico al 37%
  - Hidróxido de amonio grado reactivo
  - Solución de bromo
  - Cloruro de bario al 10%
  - Carbonato de sodio anhidro grado
  - Ftalato ácido de potasio
  - Fenolftaleína
  - Naranja de metilo
  
- Otros
  - Mortero de porcelana
  - Tamiz malla Núm. 100

#### **3.4.4. Determinación del límite de detección y límite de cuantificación**

Se menciona el equipo, cristalería y reactivos utilizados para la determinación de los parámetros de calidad límite detección y límite de cuantificación.

- Equipo
  - Analizador Antek serie 9000
  
- Cristalería
  - Microjeringa
  - Frasco pequeño
  
- Reactivos
  - Estándar Conostan de azufre en diésel 0 ppm

#### **3.4.5. Determinación de reproducibilidad y repetitividad**

Se menciona el equipo, cristalería y reactivos utilizados para la evaluación de la precisión mediante los parámetros de calidad reproducibilidad y repetitividad.

- Equipo
  - Analizador Antek serie 9000
  
- Cristalería
  - Microjeringa
  - Frasco pequeño
  
- Reactivo
  - Material de referencia NIST 1624d

### **3.5. Técnica cualitativa o cuantitativa**

La técnica que se utilizó en esta investigación es cuantitativa. Iniciando con la preparación de los estándares que hacían falta para realizar las curvas de calibración: 0,0015, 0,075 y 0,1 por ciento en masa, mediante dilución gravimétrica de los estándares Conostan de 0,005 y 0,3 por ciento en masa, utilizando aceite mineral como disolvente. Para la evaluación de cada uno de los parámetros de calidad fue necesario analizar en el equipo Antek Serie 9000 una serie de muestras blanco, control, estándares certificados y materiales de referencia certificados, para la obtención de datos cuantificables que permitirán la verificación del Método ASTM D 5453.

Para realizar el parámetro de comparación intralaboratorio, se hizo uso también del Método Gravímetro ASTM D 129 para analizar muestras diésel de contenido de azufre arriba de los 1 000 partes por millón, y mediante un análisis estadístico se determinó si los resultados variaban significativamente entre métodos.

### **3.6. Recolección y ordenamiento de la información**

La recolección y ordenamiento de la información, se refiere a los procedimientos utilizados para llevar a cabo cada uno de los objetivos de la investigación.

#### **3.6.1. Implementación del analizador**

Antes de cualquier tipo de manipulación en el analizador, fue necesario cumplir con los siguientes pasos.

- Traducir al español la Norma ASTM D 5453, interpretarla y anotar todo tipo de duda.
- Leer e interpretar completo el manual actualizado del analizador Antek 9000 Series.
- Identificar cada una de las partes del analizador, así como las rutas de los flujos según diagrama de flujo del equipo presentado en el manual.

#### **3.6.1.1. Crear cuenta para cada usuario**

Cada analista capacitado para utilizar el analizador debe tener un usuario y contraseña para ingresar al programa. Hay niveles de acceso y cada uno tiene diferente grado de responsabilidad. Por ejemplo el usuario con nivel de programador, puede hacer modificaciones en el método, curva de calibración y hoja de muestra; mientras que el usuario con nivel de técnico, solo puede ingresar a la hoja de muestra. En este caso habrá cuatro usuarios, un programador y tres técnicos.

- Procedimiento general
  - Abrir el programa Antek v3.9.4
  - Ir a Normal mode, en el cuadro de dialogo que aparecerá.
  - Ir a Log On.
  - Seleccionar el usuario HChem e introducir la contraseña: HC
  - Ir a Edit User
  - Introducir el nombre de usuario en ID, asignar el nivel de acceso en Access Level, contraseña en Password y Re-enter Password.
  - Agregar el usuario en Add New User y salir en Exit.

### **3.6.1.2. Crear el archivo .MTH (método)**

Antes de comenzar fue indispensable crear una carpeta donde se guardaron los archivos métodos y calibración. Esta carpeta se creó en la dirección: Equipo > Disco local (C) > Antek 394 > data > tutorials > Max

- Procedimiento general
  - En la pantalla inicial ir a Method.
  - Ir a la casilla File.
  - Luego a New file, seleccionar la carpeta anteriormente creada.
  - En nombre colocar: curva de calibración para 0-100 ppm para diésel.
  - En el cuadro de dialogo, colocar un comentario si se desea. También puede habilitarse la opción de corrección del blanco en la curva.
  - Det A sirve para cambiar el orden de la curva.
  - Para finalizar ir a Ok.

### **3.6.1.3. Calibración del inyector**

El Método ASTM D 5453 establece que la velocidad de inyección debe ser de 1 microlitro por segundo, por lo que se debió ajustar la velocidad del inyector. Esto se realizó por prueba y error.

- Procedimiento general
  - Medir 15  $\mu$ L de aire con la microjeringa.
  - Encender la consola de mando y anotar la velocidad inicial (speed).

- Colocar la jeringa en la consola como si se fuera a inyectar una muestra, de manera que se pueda ver gran parte de la escala de volumen.
- Oprimir Forward, el primer botón, y esperar a que el inyector toque el émbolo.
- Tomar el tiempo que tarda el embolo llegar a la escala de los 10  $\mu\text{L}$ .
- Calcular la velocidad de inyección para la velocidad inicial del inyector.
- Para modificar la velocidad del inyector oprimir dos veces “Edit”.
- Ir a Change (el segundo botón).
- Con los botones Down y Up se baja o sube la velocidad. Oprimir Enter para fijar el valor.
- Ir a Next, luego Exit y Save para guardar los cambios.
- Repetir desde el paso 3, hasta llegar a la velocidad de inyección deseada.

#### **3.6.1.4. Editar la sincronización de los eventos**

Estos eventos programaron la ejecución del análisis de una muestra de diésel, desde la inyección de la muestra hasta obtener el resultado de la prueba. En esta parte se fijaron los límites de integración y el tiempo que dura el ensayo. Antes de editar los eventos se tuvo que medir el tiempo que toma el inyector en inyectar toda la muestra, también se tomó el tiempo que tarda el inyector en tocar el embolo de la jeringa cargada, esto sirvió para definir los tiempos de integración.

- Procedimiento general
  - Tomar una alícuota de 5 microlitros de aire e introducir la jeringa en el *septum* del pirotubo para inyectarla.
  - Oprimir la primera tecla Forwd de la consola de mando y justo en este momento iniciar cronómetro.
  - Medir el tiempo que tarda el inyector en tocar el émbolo de la jeringa.
  - Medir el tiempo que tarda el inyector en inyectar toda la muestra.
  - En la ventana de método, ir Edit y luego a Edit timed events.
  - Una ventana nueva se abrirá, ir a Add and Event para agregar un evento.
  - Se presenta una lista de eventos, pero los que se utilizaran son los siguientes.
    - Detector B Integrate Inhibit: desactiva el integrador B.
    - Detector B Integrate Enable: activa el integrador B.
    - Detector B Auto Zero: reestablece el ruido.
    - 735 Syringe Drive – Forward: hace que el inyector inicie.
    - 735 Syringe Drive – Reverse: hace que el inyector retroceda.
    - 735 Syringe Drive – Turbo On: hace que el inyector acelere.
    - 735 Syringe Drive – Turbo Off: hace que el inyector desacelere.
  - Para iniciar el ensayo seleccionar 735 Syringe Drive – Forward, colocar en New time el valor de 0:01 segundos.
  - Para aceptar el evento seleccionado ir a Ok.
  - Agregar un poco de aceleración al inyector con 735 Syringe Drive – Turbo On, en el tiempo 0:02 segundos, pero esto cambiaría los tiempos de integración y de ensayo, así que volver a medir estos tiempos.

- Se tiene que desacelerar el inyector para que vuelva a la velocidad deseada de inyección por medio de Syringe Drive – Turbo Off, en un tiempo de 5 segundos aproximadamente luego de habilitarse. Recordar que el tiempo de integración y de ensayo cambiaría, así que nuevamente medirlos.
- Agregar la función Detector B Autozero, para que se haga la corrección del ruido justo antes de inyectar la muestra, por lo que en New time colocar 5 segundos antes del tiempo en que el inyector toca el émbolo.
- Habilitar el integrador seleccionando Detector B Integrate Enable, colocándole el mismo tiempo que en el paso anterior.
- Para deshabilitar el integrador seleccionar Detector B Integrate Disable 22 segundos aproximadamente después de habilitarse.
- 10 segundos después que el inyector haya inyectado toda la muestra, hay que hacer que regrese a su posición inicial mediante 735 Syringe Drive – Reverse.
- Oprimir Ok para terminar de ingresar los eventos.
- Colocar el tiempo que tardará el ensayo en Cycle Time, por lo regular es 1:30 minutos después de haber inyectado toda la muestra, esto para permitir que el sistema de secado de la membrana elimine el agua de los gases de combustión y esté lista para la siguiente inyección.
- Para realizar cambios en los eventos añadidos ir a Edit an Event.
- Para eliminar un evento seleccionar Delete an Event.
- Para borrar toda la tabla de eventos y empezar de nuevo ir a Clear Event Table.
- Para finalizar el proceso, ir a Ok.



### 3.6.1.5. Editar la configuración del Hardware

En esta parte se introdujeron los valores de los flujos de oxígeno y de argón, la sensibilidad y el voltaje del detector. Se inició inyectando el estándar más alto de la curva de calibración para evaluar la sensibilidad y el voltaje, la recomendación por el fabricante del equipo es que el pico de la curva se encuentre entre el 75 por ciento del eje de la ordenada.

- Procedimiento general
  - La temperatura del horno tiene que ser la misma, tanto la que marca el equipo como el programa Antek v3.9.4. Para configurarla en el analizador abrir la puerta derecha, es necesario oprimir a la misma vez dos botones, el primero y luego, ya sea el segundo o el tercero dependiendo si se desea subir o bajar. Dejar de pulsar para establecer la temperatura deseada.
  - Ir a la pantalla principal Main Screen y seleccionar System Setup. Introducir la misma temperatura que la del analizador en la columna St Pnt al lado derecho del nombre Pyro.
  - En la pantalla método, ir a Edit.
  - Seleccionar la opción Edit Hardware Settings.
  - Se presenta 3 opciones:
    - Inlet Argon: es el gas transportador, encargado de llevar los gases de combustión hasta el tubo fotomultiplicador. La Norma ASTM D 5453 establece un rango de 130-160 mililitro por minuto.
    - Inlet O<sub>2</sub>: es el flujo de oxígeno que se mezcla con el argón en la entrada del pirotubo. La Norma ASTM D 5453 establece un rango entre 10-20 mililitro por minuto.

- Pyro O<sub>2</sub>: es el flujo de oxígeno que sirve para combustionar la muestra cuando entra al horno. La norma ASTM D 5453 establece un rango entre 450-500 mililitro por minuto.
- Ingresar los datos para cada uno en los cuadros Mass Flow Setpoints, y oprimir Test para verificar que los datos han sido establecidos.
- La ganancia Gain siempre tiene que estar en High.
- La sensibilidad Sensitivity tiene 5 opciones: x1, x5, x10, x25 y x50. Se recomienda fijar la sensibilidad en x1 y variar solo el voltaje.
- Para determinar el voltaje idóneo para una curva, se inicia estableciendo un valor inicial, por ejemplo: 500. Ir a Ok para regresar a la pantalla de método.
- Ir a la pantalla calibración seleccionando Calibration.
- Succionar 5 microlitro del estándar más alto de la curva y colocarla en la consola de mando para ser inyectada.
- Ir a Run, seleccionar Standard.
- Si es la primera inyección luego de abrir el programa, aparecerá un aviso donde se pregunta si los flujos de gases son correctos, si las condiciones del alrededor son correctas y si la muestra está cargada. Si todo esta correcto, seleccionar las 3 casillas e ir a Next.
- Aparecerá un cuadro de diálogo donde se coloca el nombre del estándar en Name. Como solo se pretende ver la curva de la inyección seleccionar Next.
- Ir a Start Run Now para iniciar la inyección. Esperar a que termine el ensayo y se presente la curva de la inyección. Dos opciones se pueden presentar:
  - Que el pico de la curva no se vea y salga cortada la gráfica. Habrá que disminuir el voltaje.

- Que el pico de la curva se vea, si este es el caso, evaluar si el pico se encuentra en el 75 por ciento del rango de la escala de la ordenada. Si está arriba, disminuir el voltaje, si está por debajo, aumentar el voltaje.
- Volver a la pantalla método y cambiar los valores del voltaje en Edit Hardware Settings. Inyectar otra muestra de 5 microlitro para verificar si el voltaje es el correcto, si no, repetir el proceso hasta hallar el valor idóneo. Este paso también sirve para verificar si los límites de integración son los correctos, ya que en estos debe encontrarse el pico de la curva. Si no es así, modificarlo en Edit >Edit Timed Events.

La opción View en la pantalla método tiene dos opciones importantes:

- System Status: presenta los valores actuales para cada uno de los flujos, la temperatura del horno, contrapresión Back Pressure, sensibilidad y voltaje. Además presenta un cuadro de diálogo Current Hardware Errors donde se indica los errores actuales si los hubiera. Para salir ir a Ok.  
Nota 1: el Backpressure nunca tiene que exceder el valor 2. Si esto pasará, disminuir el flujo de oxígeno y argón, caso contrario el *septum* podría ser disparado por la presión en el pirotubo.  
Nota 2: si se presentará un error en el sistema, el hardware automáticamente desactivará la opción Run para inyectar una muestra. Así que se tendrá que corregir cualquier tipo de error.
- Trends Status: presenta la tendencia de la línea base.

### 3.6.1.6. Calibración del analizador

Se calibró el analizador Antek 9000 Series utilizando estándares y diluciones a partir de estos. Se realizaron dos curvas de calibración; una para concentraciones bajas de 0 - 100 partes por millón (curva I) y una para concentraciones de 0 – 5 000 partes por millón (curva II). Se inició realizando diluciones gravimétricas a partir del estándar de 3 000 ppm. Tomar en cuenta que para un método corresponde una sola curva de calibración, por lo que se tuvo que crear dos métodos; los eventos y los flujos son los mismos, solo se ajustó el voltaje como ya se explicó.

- Procedimiento general: para la curva I
  - Tomar una alícuota de los estándares de 0, 10, 25, 50, 75 y 100 partes por millón y traspasarlo a frascos pequeños. Sellar bien.
  - En la pantalla método, ir a Calibration.
  - Medir 5 microlitro del primer estándar con la micro jeringa y colocarla en la consola de mando.
  - Permitir 30 segundos para que se estabilice la línea de base.
  - Ir a Run y luego a Standard.
  - Realizar el Run Checklist y luego oprimir Next para continuar, se presentará las siguientes opciones:
    - Replace Injection: sirve para reemplazar una inyección.
    - Insert After: sirve para inyectar una repetición de una muestra, colocándola en la posición siguiente. Y de esta manera el programa calculará automáticamente el promedio de los conteos, promedio de la concentración y la desviación estándar relativa.
    - Insert Before: sirve para inyectar una repetición de una muestra, colocándola en la posición anterior.

- New Standard: sirve para inyectar una nueva muestra.
- Como es la primera inyección ir a la opción New Standard y aparecerá el cuadro de diálogo para introducir la información de la inyección.
- Colocar en Name el nombre del estándar, DetB Conc la concentración del estándar en partes por millón.
- Ir a Next y luego a Start Run Now para iniciar el ensayo. Se observará la gráfica del proceso del análisis, una vez finalizado, aparecerá el pico de la inyección con el área bajo la curva correspondiente a la concentración ingresada. Seleccionar Ok para aceptar la prueba. El resultado aparecerá en la tabla de calibración que presenta la siguiente información.
  - Primera columna: Name, nombre del estándar.
  - Tercera columna: Use S, las inyecciones que son tomadas para calcular el promedio y la desviación estándar relativa.
  - Cuarta columna: SConts, la concentración del estándar en partes por millón.
  - Quinta Columna: SConts, los conteos o el área bajo la curva de la gráfica de inyección.
  - Sexta columna: S%RSD, desviación estándar relativa de los conteos.
  - Séptima columna: OpID, el nombre del operador quien realizó la prueba.
  - Octava columna: Time, la hora la cual se realizó la prueba.
  - Novena columna: Date, la fecha la cual se realizó la prueba.
- Inyectar por lo menos 2 repeticiones por cada estándar, para un total de 3 resultados. Repetir el procedimiento para los 6 estándares restantes.

Previo a realizar la curva II, crear un nuevo método y ajustar el voltaje para la concentración de 5 000 partes por millón.

- Trasvasar una alícuota de 10 mililitros de los estándares blanco, 3 000 y 5 000 partes por millón a frascos pequeños.
- Tarar 2 *beackers* de 25 mililitros.
- En uno de ellos, medir lo más próximo a 2,5 gramos del estándar Conostan 0,3 por ciento (w/w).
- En el mismo *beacker*, medir 7,5 del estándar blanco Conostan. Agitar la solución. Con esto se tiene el estándar de 750 partes por millón.
- En el segundo *beacker*, medir 3,33 gramos del estándar Conostan 0,3 por ciento (w/w).
- En el mismo *beacker*, medir 6,7 gramos del estándar blanco Conostan. Agitar la solución. Con esto se obtiene el estándar de 1 000 partes por millón.
- Se construye la curva II inyectando como mínimo 3 veces los estándares blanco, 750, 1 000, 3 000 y 5 000 ppm.

La pantalla calibración al igual que la pantalla método, presenta las siguientes opciones que ayudará a manipular los datos de la tabla de calibración para mejorar el coeficiente de correlación.

- File: se mencionan los más importantes:
  - Open File: sirve para abrir un archivo de calibración (.cal) existente. Por ejemplo la calibración de la curva I. Al abrir un archivo de calibración automáticamente se abrirá su correspondiente método.
  - New File: para crear un nuevo archivo de calibración (.cal). Automáticamente se creará un nuevo método con el mismo nombre que se le coloque a la calibración.

Nota: habrá que ajustar el voltaje para el estándar más alto de la curva.

- Save File: guardar modificaciones a la curva de calibración.
- Save File As: para realizar una copia de la curva de calibración en uso.
  
- Edit: fundamental para manipular los datos de la tabla de calibración.
  - Names, ID's & Use's: Presenta los estándares de la curva de calibración y sus repeticiones. Al pulsar sobre cualquier inyección o estándar, se podrá cambiar el nombre en Name. En Det B Conc se cambia la concentración. Si no se desea tomar en cuenta dicha inyección pero no eliminarla de la tabla de calibración se deselecciona el cuadro verde B Use, a manera que quede en blanco. Ir a Ok para regresar a la tabla de calibración.
  - Display Preference: permite cambiar el color de la línea de la curva, el color de las inyecciones y del promedio de cada una de ellas en la gráfica; así como el color de los títulos, subtítulos, rellenos de los cuadros y números de la tabla de calibración. Para cambiar el color solo hay que oprimir sobre el cuadro coloreado que se encuentra a la par de cada opción.
  - En Column Preferences: se puede modificar el orden de las preferencias que actualmente aparecen en las columnas. Las primeras tres columnas son fijas y no pueden modificarse. Pulsando sobre la flecha negra aparecerán las opciones que se pueden colocar en dicha columna.
  - En Display Precision: sirve para colocar la cantidad de números decimales de los conteos de la concentración y del dividendo en la tabla de calibración.

- File Information: es un cuadro de diálogo que permite colocar cualquier comentario, nota o información relevante para la curva de calibración.
  - Cal Information: permite colocar título a la gráfica de la curva de calibración en Graph Little. En X Axis Label permite colocar el nombre que se desee al eje x de la gráfica. También se puede habilitar la opción de la correlación del blanco, donde se tiene que seleccionar cuál de los estándares que conforma la curva de calibración es el blanco. El orden de la curva puede modificarse en Det. B Cal Order.
  - Remove Standards: permite la eliminación, ya sea de una muestra o de una inyección. Suficiente con seleccionar entre muestra o inyección, para eliminar más de dos ítems oprimir <Shif> y al mismo tiempo seleccionar los ítems e ir a Ok para finalizar.
  - Clear Table: para borrar todos los datos de la tabla de calibración e iniciar de nuevo la introducción de los estándares.
- View: al igual que la pantalla muestra, presenta las siguientes herramientas.
    - Trends: sirve para ver la tendencia de la línea de base y fijar su límite permitiendo por aproximadamente 1 minuto estabilizar la línea base y luego seleccionar Evaluate Peak Threshold; ir a Accept New PT para fijar el valor.
    - Comparison Stripchart: esta función sirve para comparar dos o más inyecciones mediante el ploteo de sus respectivas graficas de análisis en un mismo plano.
    - Sample Chart: sirve para comparar en un mismo plano todas las gráficas de análisis de cada una de las inyecciones de una sola muestra.



- Injection Chart: sirve para observar la gráfica de análisis de una sola inyección, no importando a la muestra que pertenezca.
- System Status: como en la pantalla método, sirve para chequear los flujos, temperatura del horno, voltaje, sensibilidad y para ver el error de hardware si existiera.

Nota: cuando existe un error de hardware, se desactiva la función Run para ingresar un estándar.

### **3.6.1.7. Analizar una muestra**

En esta sección es donde se analizó todo tipo de muestras combustible diésel que cumpla con una viscosidad de entre 0,2 a 20 centistoke ( $\text{mm}^2/\text{S}$ ), con contenido máximo de halógenos de 0,35 por ciento (m/m) y un contenido máximo de azufre en diésel de 0,5 por ciento en peso.

- Procedimiento general
  - Trasvasar las alícuotas de las muestras a viales pequeños.
  - Etiquetar correctamente las muestras.
  - Encender equipo y consola de mando, luego abrir el programa Antek v394 y registrarse.
  - Cargar el método a utilizar (dependiendo de la concentración de la muestra).
  - Verificar flujos de gases, temperatura del horno, voltaje y presión de los cilindros de oxígeno y argón.
  - Ir a la pantalla muestra o Sample, preguntará si se desea crear una hoja o cargar una existente. En este caso se optará por crear una nueva. Cuando ya hay más de una hoja de muestra creada, al abrir el mismo método se cargará la última hoja de muestra que se

utilizó. Mientras que cuando se cambia de método, volverá a preguntar si se desea crear una hoja o cargar una existente.

Nota: es recomendable tener una hoja de muestra para muestras diésel de una sola semana, con el propósito de llevar un orden de los análisis que se realizan por semana.

- Una vez creado la hoja de muestra, ir a View y luego a Trends para observar la tendencia del ruido.
- Succionar 5 microlitro de la muestra y colocarla en la consola de mando para ser inyectada.
- Permitir hasta que la línea base se establezca e ir a Ok para cerrar ventana.
- Ir a Run, luego a Sample, realizar el Run Checklist si es la primera vez luego de abrir el programa que se inyectará una muestra.
- Seleccionar New Sample, se abrirá la ventana para colocar nombre. Si el resultado se desea multiplicar por algún factor colocarlo en Multiplier o si se desea dividir colocarlo en Divider.
- Seleccionar Start Run Now para iniciar ensayo o Cancel para volver a la tabla de muestra.
- Aparecerá la gráfica del proceso de análisis, al finalizar el ensayo aparecerá el pico de la inyección, así como el área bajo la curva y la concentración de la muestra.
- Seleccionar Ok si se desea aceptar el resultado o Cancel para cancelar la prueba.

Los resultados de las muestras que se analicen como sus repeticiones aparecerán en la tabla de muestra similar a la tabla de calibración. También presenta las mismas herramientas de manipulación de datos para la tabla de calibración.

Para salir del programa, en la pantalla muestra ir a Main Screen, cerrar sesión por medio de Log Off y luego cerrar programa en Exit Program.

Nota: al cerrar el programa Antek v394 automáticamente se carga el método Tutorials. Si se desea que modificar los flujos de los gases mientras no se este usando el analizador, habrá que abrir el Método Tutorials y hacer los cambios en Edit Hardware Settings.

### **3.6.2. Determinación de parámetros de calidad**

La determinación de parámetros de calidad se refiere al procedimiento para la determinación de recuperación, sesgo, comparación intralaboratorio, límite de detección, límite de cuantificación, reproducibilidad y repetitividad.

#### **3.6.2.1. Recuperación**

Se refiere a la evaluación de la exactitud relativa con unidades de porcentaje del analizador de azufre Antek serie 9000 cuando se analizan muestras fortificadas.

- Procedimiento general
  - Abrir el programa Antek v394 y registrarse.
  - Cargar el método de la curva II y encender la consola de mando.
  - Ir a la pantalla de muestra.
  - Tomar una muestra cuya concentración sea de 150 partes por millón, se le denominará muestra inicial.
  - Tarar 3 *beackers* de 25 mililitros.
  - En el primero, pesar 8 gramos de la muestra inicial y 1,532 gramos del material de referencia de concentración 3 882 partes

por millón, para una muestra enriquecida de 750 partes por millón. Agitar la solución.

- En el segundo, pesar 8 gramos de la muestra inicial y 4,534 gramos del material de referencia de concentración 3 882 partes por millón, para una muestra enriquecida de 1 500 partes por millón. Agitar la solución.
- En el tercero, pesar 8 gramos de la muestra inicial y 25,85 gramos del material de referencia de concentración de 3 882 partes por millón, para una muestra enriquecida de 3 000 partes por millón. Agitar la solución.
- Analizar primero la muestra inicial y posteriormente la muestra enriquecida de 750 partes por millón. Realizar un mínimo de 6 corridas para cada una.
- Realizar el paso anterior con los pares de muestra inicial-muestra enriquecida 1 500 ppm; muestra inicial-muestra enriquecida 3 000 partes por millón.
- Cerrar sesión y cerrar programa.

### **3.6.2.2. Sesgo**

Se refiere a la evaluación de la exactitud absoluta del analizador de azufre Antek serie 9000, cuando se analizan Materiales de Referencia Certificados.

- Procedimiento general
  - Abrir el programa Antek v394 y registrarse.
  - Cargar la curva I e ir a la pantalla muestra.
  - Encender consola de mando.
  - Medir con la microjeringa 5 microlitros del material de referencia NIST 2770.

- Analizar el estándar y realizar un mínimo de 10 repeticiones.
- Ir a la pantalla método y cargar la curva II.
- Lavar la microjeringa con acetona.
- Succionar con la microjeringa 5 microlitros del material de referencia NIST 1624b.
- Analizar el estándar y realizar un mínimo de 10 repeticiones.
- Cerrar sesión y programa.

### **3.6.2.3. Comparación intralaboratorio**

Es necesario antes de iniciar, preparar una solución de carbonato de sodio 0,0725 normal, se tomó como referencia las secciones 14 a 19 del Método ASTM E-200.

- Procedimiento general:
  - Pesar aproximadamente 3,84 gramos de carbonato de sodio anhidro.
  - Disolver en agua destilada y aforar a 1 litro de solución.
  - Para estandarizar: triturar de 3 a 4 gramos de un estándar primario de ftalato ácido de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) hasta que pase las 100 mallas.
  - Secar en un recipiente de vidrio a una temperatura de 120 °C, durante 2 horas.
  - Tapar y enfriar en una desecadora con sílice por una 1 hora.
  - Pesar lo más cercano a 0,686 gramos de ftalato ácido de potasio.
  - Transferir a un matraz cónico de 500 mililitros y agregar 100 mililitros de agua destilada y agitar suavemente.
  - Agregar 3 gotas de solución al 1 por ciento de fenolftaleína en alcohol (1 gramo de indicador en 100 mililitros de etanol absoluto).

- Titular con la solución de carbonato de sodio, hasta conseguir un color que corresponda con el punto final del estándar (violeta débil).
- Realizar las repeticiones necesarias para obtener una repetibilidad de 0,00066 unidades de normalidad como desviación estándar.

Para éste parámetro se utilizó el Método ASTM D 129 para determinar el contenido de azufre de la muestra control, valor que fue tomado como referencia para calcular el sesgo entre un método implementado y uno por implementar.

- Procedimiento general
  - Lavar con agua y jabón la bomba calorimétrica.
  - Llenar de agua destilada dos balones aforados de 1 litro cada uno.
  - Medir 10 centímetros de alambre de cobre especial para la ignición.
  - Realizar un puente con el alambre de platino y colocarlo en la tapadera de la bomba calorimétrica.
  - Colocar 1-2 mililitros de bicarbonato de sodio en el interior de la bomba.
  - Tarar el recipiente que contendrá la muestra control.
  - Medir de 0,6 – 0,8 gramos de la muestra control.
  - Colocar el recipiente en los soportes de la tapadera de la bomba.  
Nota: corroborar que el puente del alambre de cobre toque solo la muestra y no las paredes del recipiente que la contiene.
  - Armar correctamente la bomba calorimétrica.
  - Añadir 25 atmósferas de presión de oxígeno grado medicinal a la bomba.
  - Colocar la bomba calorimétrica en el calorímetro.

- Añadir los dos litros de agua destilada y medir la temperatura del agua.
- Colocar la tapadera con el termómetro y agitador del calorímetro.
- Activar el agitador.
- Permitir que transcurra 30 segundos y luego presionar el botón rojo para activar el circuito de ignición.
- Permitir que la muestra queme completamente por 10 minutos.
- Desarmar el sistema, secar el exterior de la bomba calorimétrica.
- Vaciar la presión de oxígeno de la bomba.
- Lavar la tapadera, el recipiente y el interior de la bomba con naranja de metilo, colocando los lavados en un *beacker* de 500 mililitros.
- Titular el lavado con bicarbonato de sodio y añadir 1 mililitro de hidróxido de amonio grado reactivo.
- Calentar la solución hasta ebullición.
- Filtrar la solución con papel filtro Núm. 41.
- Realizar lavados con agua destilada hasta llevar la solución a 300 mililitros.
- Neutralizar la solución y luego añadir en exceso 2 mililitros con ácido clorhídrico grado reactivo.
- Añadir 10 mililitros de solución de bromo y calentar la solución hasta evaporar 100 mililitros.
- Añadir 10 mililitros de Cloruro de bario al 10 por ciento (m/v) y agitar la solución.
- Permitir que la solución llegue a 100 mililitros de solución final y filtrar con papel filtro Núm. 42.
- Realizar lavados con agua destilada caliente hasta que no quede rastro de azufre en el *beacker*.

- Quemar el papel filtro con azufre en un crisol previamente tarado por hora y media en una mufla a 925 grados Celsius.  
Nota: el crisol se tara sometándolo luego de lavarlo por una hora a 925 grados Celsius y luego dejándolo enfriar en una desecadora con sílice gel por una hora, pesar finalmente el crisol.
- Enfriar el crisol en una desecadora con sílice gel por 1 hora y luego pesar.
- Repetir el mismo procedimiento un mínimo de 10 veces con la muestra control. El azufre determinado por este método será tomado como de referencia.
- Analizar la muestra control con el analizador de azufre un mínimo de 10 veces. El resultado será tomado como el valor experimental.

#### **3.6.2.4. Límite de detección y límite de cuantificación**

Para determinar los límites de detección y cuantificación, es necesario utilizar la pendiente de la ecuación de la curva de calibración I (de 0 – 100 partes por millón).

- Procedimiento general
  - Abrir el programa Antek v394 y registrarse.
  - Cargar la curva I e ir a la pantalla muestra.
  - Encender la consola de mando.
  - Medir 5 microlitros del estándar blanco y colocarlo en la consola de mando.
  - Analizar la muestra blanco por lo menos 10 veces.



### **3.6.2.5. Reproducibilidad y repetitividad**

Los parámetros de reproducibilidad y repetitividad se refieren a la evaluación de la precisión del analizador de azufre Antek serie 9000, utilizando material de control.

- Procedimiento general
  - Para la repetitividad, tomar una muestra control y analizarla bajo las mismas condiciones (mismo operador, mismo aparato, mismo laboratorio y en un corto intervalo de tiempo).
  - Realizar un mínimo de 6 repeticiones.
  - Para la reproducibilidad, se definieron las siguientes condiciones:
    - Intervalo de tiempo: 6 días.
    - Número de operadores: 3
    - Número de microjeringas: 3
  - Cada operador con su microjeringa asignada realizó una prueba por día. Total número de pruebas por día: 3
  - Se dejaron de por medio 6 días, al séptimo se realizó una prueba más a cada uno del material control.
  - En total se utilizaron 4 semanas para obtener un mínimo de 12 resultados.

### **3.7. Análisis estadístico**

Para los fines de una validación, se utilizan normalmente ciertas mediciones estadísticas, que ayudan a establecer si el método se encuentra dentro de un parámetro aceptable, normalmente se determinan las siguientes:

### 3.7.1. Coeficiente de variación de Horwitz (Cv) para el análisis de los parámetros repetitividad y reproducibilidad

En la determinación de cualquier tipo de muestra, la precisión interlaboratorio del método analítico, se considera aceptable cuando su coeficiente de variación (Cv) experimental es inferior al valor calculado con la siguiente ecuación<sup>20</sup>:

$$CV_h = 2^{(1-0.5\log C)} \quad \text{[Ecuación 6]}$$

Donde:

$CV_h$  = coeficiente de variación de Horwitz

C = concentración del analito expresado en potencia de 10

En este sentido se estableció para la repetitividad, el  $Cv_r$  obtenido debe ser menor a  $Cv_h/2$ . En el caso de la reproducibilidad intralaboratorio el  $Cv_r < 2/3$   $Cv_h$ .

### 3.7.2. Prueba *t-student* para el análisis del sesgo y comparación intralaboratorio

Esta prueba permitió comparar las medias de dos grupo de datos y determinar si entre estos parámetros las diferencias son estadísticamente significativas.

---

<sup>20</sup> Instituto de Salud Pública Chile. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos*. p. 9.

En la prueba t, se procedió a determinar el valor t de *student* calculado, obtenido de la experiencia analítica, y este valor posteriormente se comparó con el llamado valor crítico, este valor crítico se obtuvo de la tabla de t-*student* para un determinado porcentaje de confiabilidad (normalmente se utiliza el 95 por ciento de confianza, es decir, un valor  $\alpha$  de 0,05). Si no existen diferencias significativas entre 2 grupos, la t calculada debería ser inferior a la t crítica<sup>21</sup>.

La t calculada para el sesgo se determinó con la siguiente ecuación:

$$t_{cal} = \frac{|x_a - x|}{Sx\sqrt{n}} \quad \text{[Ecuación 7]}$$

Donde:

$x_a$  = valor certificado en concentración

$x$  = promedio de los valores leídos

$S$  = desviación estándar

$n$  = número de lecturas

La t calculada para la comparación se determinó con la siguiente ecuación:

$$t_{cal} = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2} \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad \text{[Ecuación 8]}$$

Donde:

$x_1$  = media de la concentración por el método 1

$x_2$  = media de la concentración por el método 2

$s_1$  = desviación estándar de la concentración por el método 1

---

<sup>21</sup> Instituto de Salud Pública Chile. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos*. p. 12.

$s_2$  = desviación estándar de la concentración por el método 2

$n_1$  = número de lecturas por el método 1

$n_2$  = número de lecturas por el método 2

### 3.7.3. Prueba *t-student* para el análisis de la recuperación

Esta prueba permitió comparar las medias de 2 grupos de datos y determinar si entre ambos existe una diferencia estadísticamente significativa. Para evaluar la recuperación se utilizó la siguiente ecuación:

$$t_{calc} = \frac{100 - \%R}{Sx\sqrt{n}} \quad \text{[Ecuación 9]}$$

Donde:

$R$  = recuperación

$S$  = desviación estándar de las lecturas del porcentaje de recuperación

$n$  = número de lecturas



## 4. RESULTADOS

A continuación se presentan la información y resultados derivados de la implementación y verificación del Método ASTM D 5453.

- Implementación del método

Tabla VII. **Usuarios con acceso al analizador Antek Serie 9000**

No.	ID de Usuario	Contraseña	Nivel de acceso
1	Usuario 1	Xxxxxx	Desarrollador
2	Usuario 2	Xxxxx	Nivel 1
3	Usuario 3	Xxxxx	Nivel 1
4	Usuario 4	xxxxxxx	Nivel 1

Fuente: elaboración propia.

Tabla VIII. **Información de las curvas de calibración para el analizador Antek Serie 9000**

No.	Nombre del método (.mth)	Nombre de la calibración (.cal)	Rango de concentración (ppm)	Ubicación en el PC
1	Curva para diésel 0-100 ppm	Curva para diésel 0-100 ppm	0-100	C:\Antek 394\data\tutorials\Max
2	Ajuste de curva diésel	Ajuste de curva diésel	0-5 000	C:\Antek 394\data\tutorials\Max

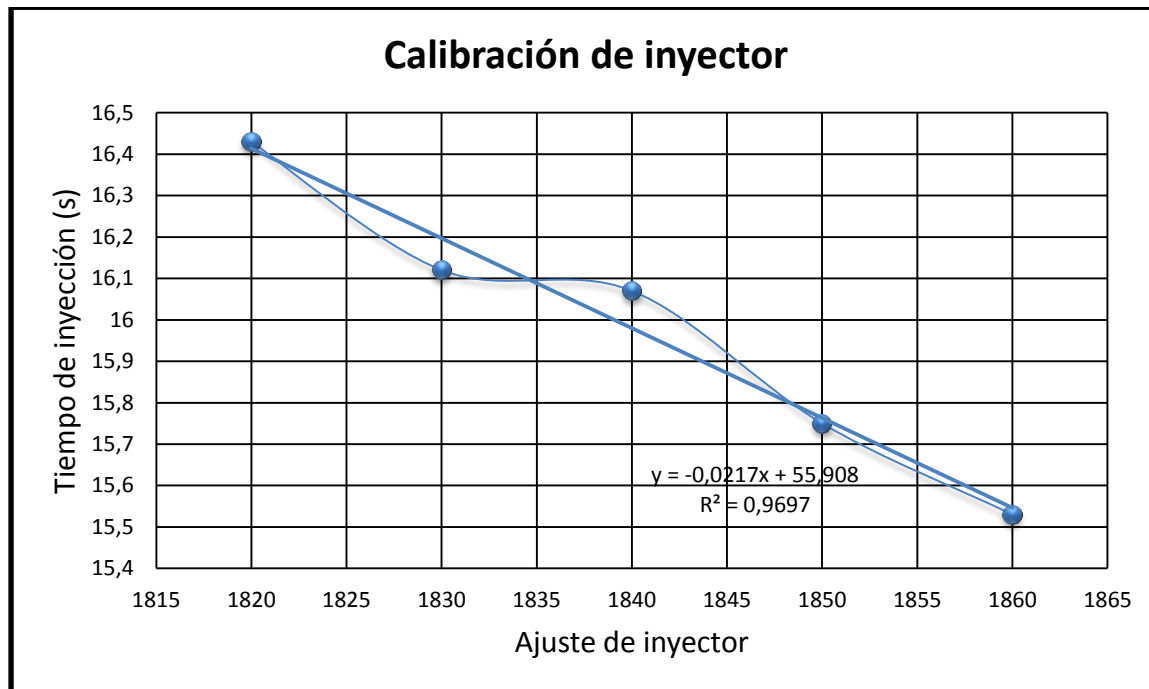
Fuente: elaboración propia.

Tabla IX. **Condiciones de operación de las curvas de calibración para el Analizador de Azufre Antek serie 9000**

Curva No.	Oxígeno del pirotubo (mL/min)	Oxígeno en la entrada (mL/min)	Argón en la entrada (mL/min)	Temperatura del horno (°C)	Voltaje	Sensibilidad
1	550	35	120	1090	515	x50
2	550	35	120	1090	490	x1

Fuente: elaboración propia.

Figura 5. **Ajuste del inyector modelo 735 para obtener una velocidad de inyección de 1 µL/s (volumen de inyección: 15 µL)**



Fuente: apéndice 1.

Tabla X. **Información del inyector modelo 735 para la creación de los eventos de los métodos que programan el análisis de muestras**

Tiempo que dura el acelerador "Turbo On" del inyector (s).	8
Tiempo que toma el inyector en tocar el émbolo de microjeringa (s)	22
Tiempo que toma el inyector en inyectar la muestra (s)	7

Fuente: elaboración propia.

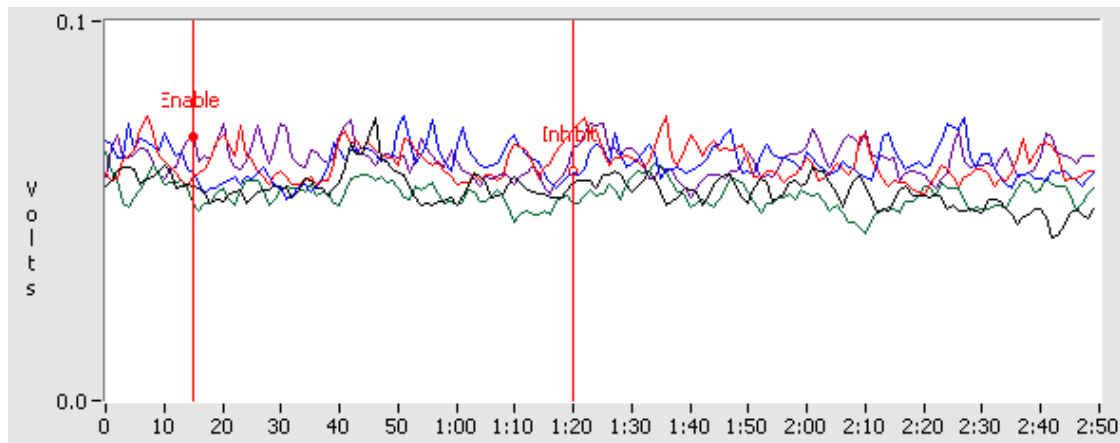
Tabla XI. **Eventos que programan el análisis de una muestra para el Analizador de Azufre Antek serie 9000**

No.	Evento	Tiempo (m)
1	Integrador del detector B desactivado	00:01
2	Auto zero del detector B	00:01
3	Activado inyector a velocidad normal	00:01
4	Activado acelerador de inyector	00:02
5	Desactivado acelerador de inyector	00:10
6	Integrador detector B activado	00:15
7	Integrador detector B desactivado	01:20
8	Regresar inyector a posición original	01:21
9	Duración de una prueba	02:50

Fuente: elaboración propia.

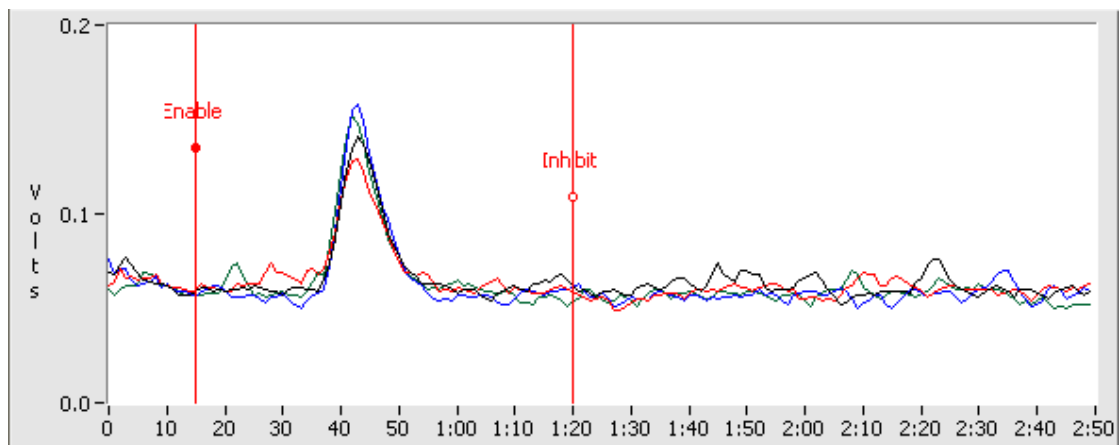


Figura 6. **Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 0 ppm para la curva de calibración de 0 – 100 ppm (voltaje versus tiempo de duración de prueba)**



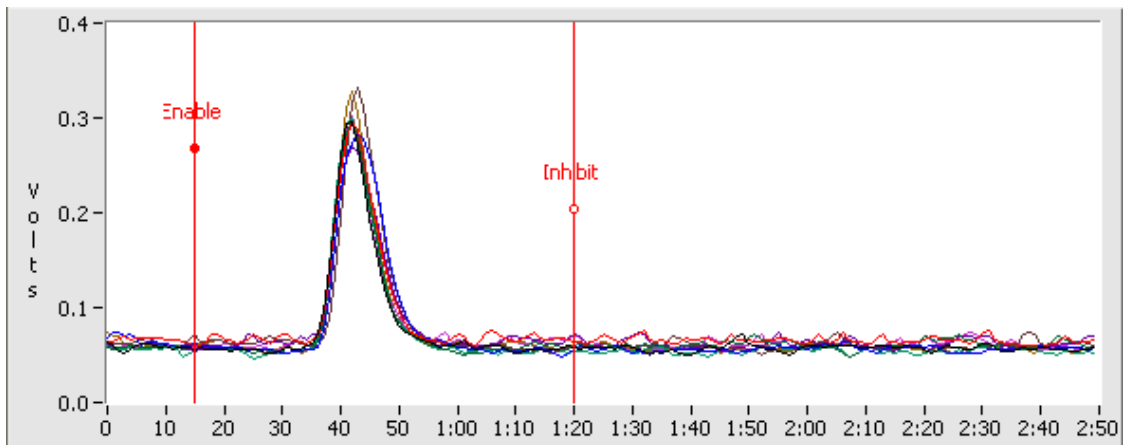
Fuente: elaboración propia.

Figura 7. **Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 5 ppm para la curva de calibración de 0 - 100 ppm (voltaje versus tiempo de duración de prueba)**



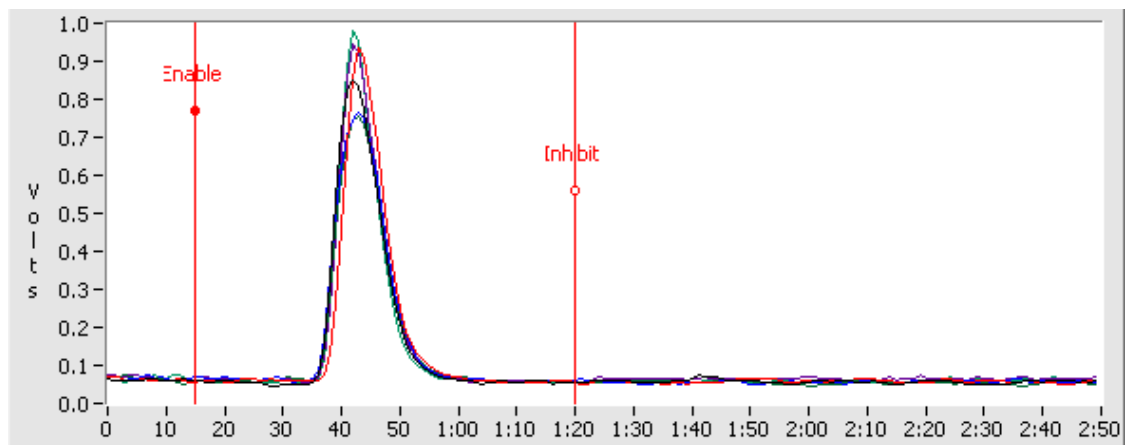
Fuente: elaboración propia.

Figura 8. **Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 15 ppm para la curva de calibración de 0 – 100 ppm (voltaje versus tiempo de duración de prueba)**



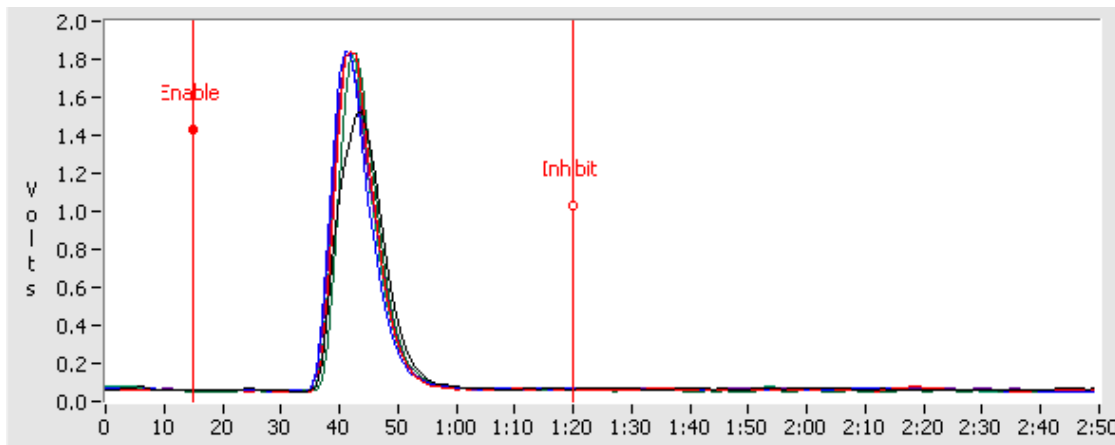
Fuente: elaboración propia.

Figura 9. **Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 50 ppm para la curva de calibración de 0 – 100 ppm (voltaje versus tiempo de duración de prueba)**



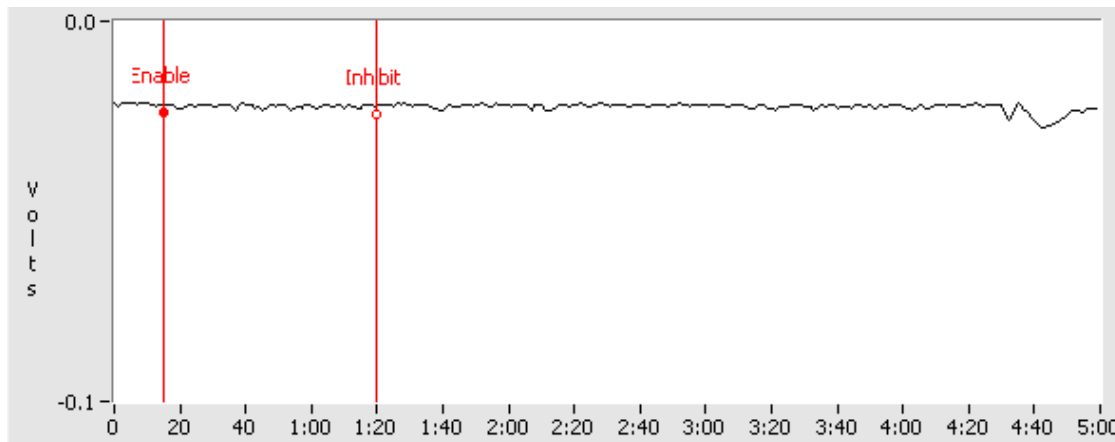
Fuente: elaboración propia.

Figura 10. **Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 100 ppm para la curva de calibración de 0 – 100 ppm (voltaje versus tiempo de duración de prueba)**



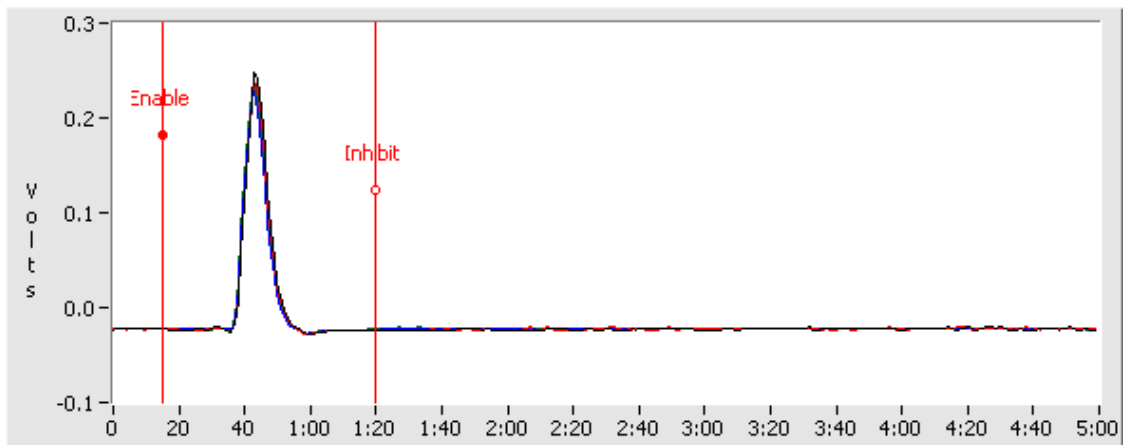
Fuente: elaboración propia.

Figura 11. **Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel Conostan de 0 ppm para la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm (voltaje versus tiempo de duración de prueba)**



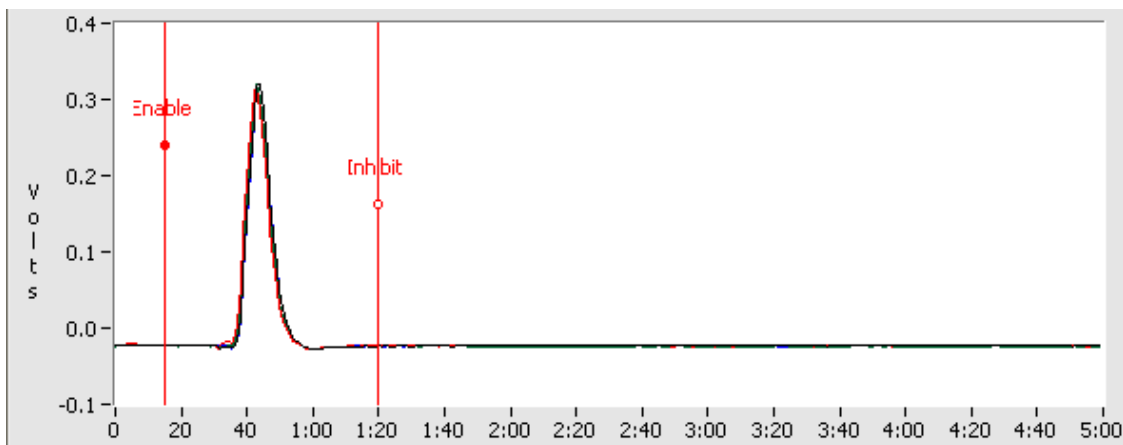
Fuente: elaboración propia.

Figura 12. **Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel de 750 ppm para la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm (voltaje versus tiempo de duración de prueba)**



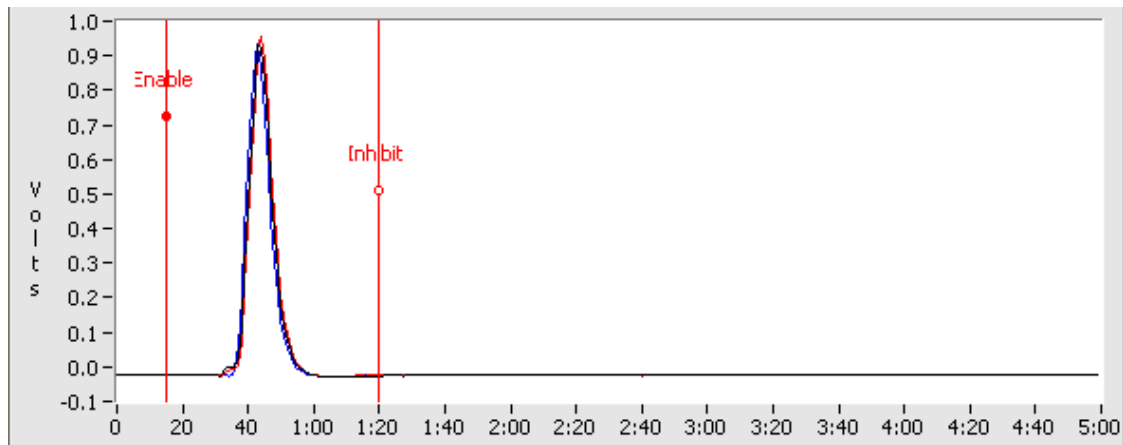
Fuente: elaboración propia.

Figura 13. **Gráfica de las inyecciones del estándar preparado de azufre en diésel de 1 000 ppm para la curva de calibración de rango 0 – 5 000 ppm (voltaje versus tiempo de duración de prueba)**



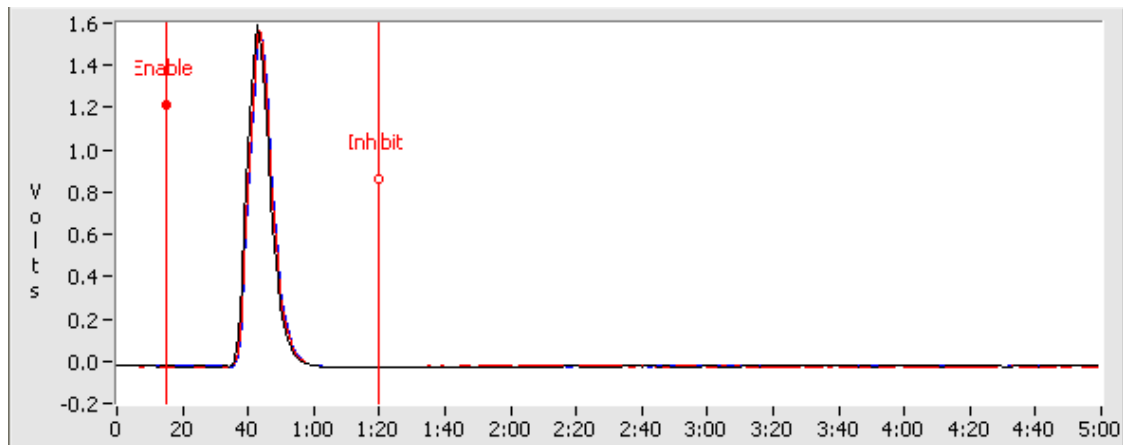
Fuente: elaboración propia.

Figura 14. **Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel de 3000 ppm para la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm (voltaje versus tiempo de duración de prueba)**



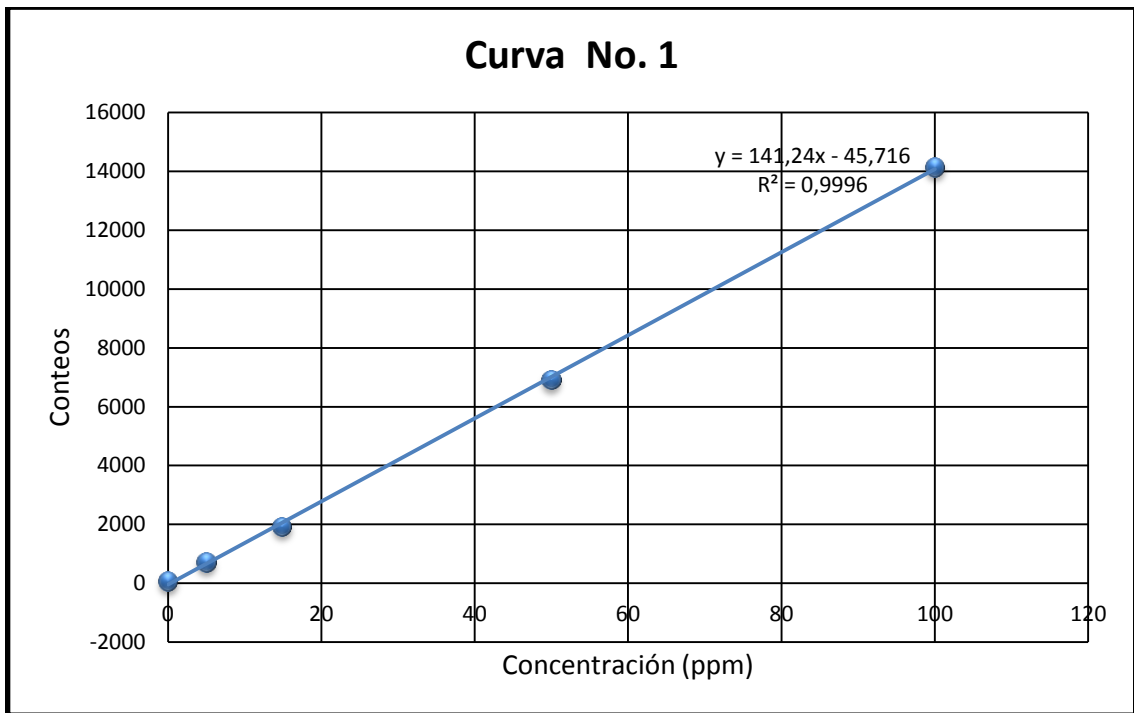
Fuente: elaboración propia.

Figura 15. **Gráfica de las inyecciones del estándar azufre en diésel de 5000 ppm para la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm (voltaje vs tiempo de duración de prueba)**



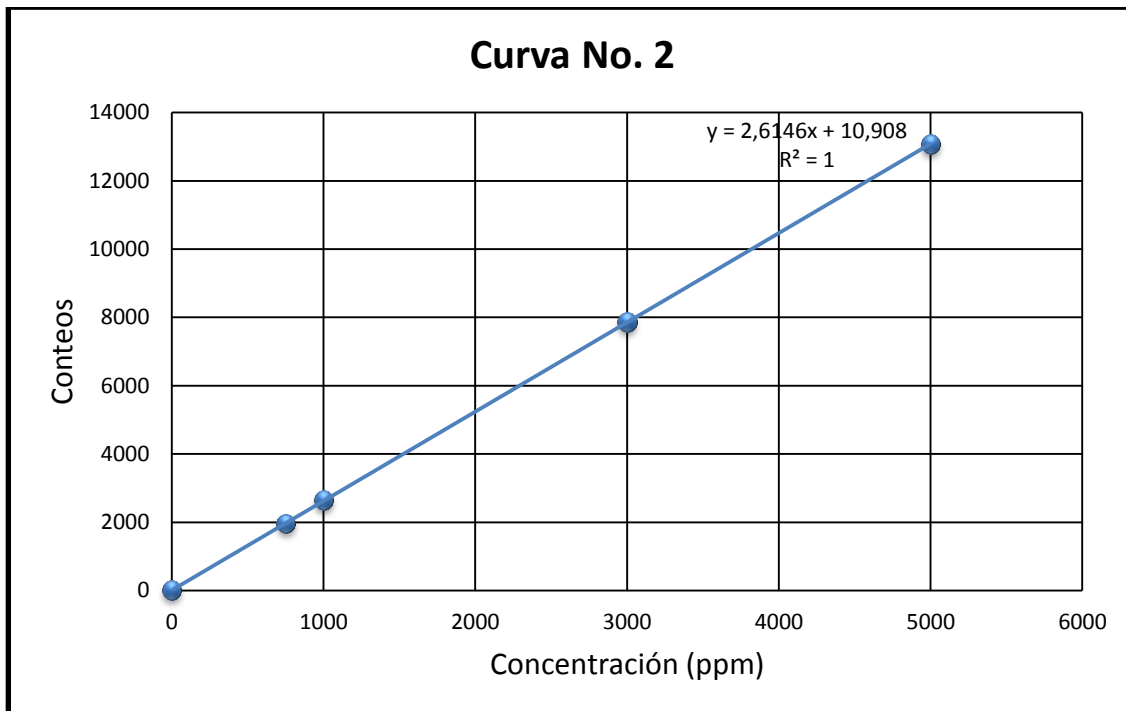
Fuente: elaboración propia.

Figura 16. **Curva de calibración para la determinación de azufre en diésel para el rango de concentración de 0 – 100 ppm del analizador Antek Serie 9000**



Fuente: apéndice 2.

Figura 17. **Curva de calibración para la determinación de azufre en diésel para el rango de concentración de 0 – 5 000 ppm del analizador Antek Serie 9000**



Fuente: apéndice 3.

- Verificación de la Norma ASTM D 5453

Tabla XII. **Determinación del parámetro recuperación para muestra fortificada de concentración teórica de 25 ppm**

Corrida No.	Recuperación (%)	Promedio (%)
1	119,96	117,24
2	118,19	
3	113,46	
4	123,52	
5	121,31	
6	107,01	

Fuente: apéndice 5.

Tabla XIII. **Determinación del parámetro recuperación para muestra fortificada de concentración teórica 1 500 ppm**

Corrida No.	Recuperación (%)	Promedio (%)
1	101,56	100,77
2	100,17	
3	99,55	
4	101,44	
5	101,59	
6	100,31	

Fuente: apéndice 5.



Tabla XIV. **Determinación del parámetro recuperación para muestra fortificada de concentración teórica 3 000 ppm**

Corrida No.	Recuperación (%)	Promedio (%)
1	97,60	97,06
2	96,25	
3	98,01	
4	94,55	
5	97,66	
6	98,31	

Fuente: apéndice 5.

Tabla XV. **Determinación del parámetro sesgo utilizando el material de referencia certificado NIST 2770**

Material de referencia NIST 2770				
Corrida No.	Concentración (ppm)	Concentración teórica (ppm)	Sesgo (ppm)	Promedio de sesgo (ppm)
1	46,39	41,57	4,82	5,47
2	49,49		7,92	
3	45,76		4,19	
4	46,28		4,71	
5	48,19		6,62	
6	47,08		5,51	
7	46,54		4,97	
8	46,69		5,12	
9	46,18		4,61	
10	47,83		6,26	

Fuente: ecuación 3.

Tabla XVI. **Determinación del parámetro sesgo utilizando el material de referencia certificado NIST 1624d**

Material de referencia NIST 1624d				
Corrida No.	Concentración (ppm)	Concentración teórica (ppm)	Sesgo (ppm)	Promedio de sesgo (ppm)
1	3 869,27	3 882	12,73	35,14
2	3 887,21		5,21	
3	3 846,96		35,04	
4	3 869,44		12,56	
5	3 823,35		58,65	
6	3 800,85		81,15	
7	3 901,78		19,78	
8	3 951,68		69,68	
9	3 898,38		16,38	
10	3 922,21		40,21	

Fuente: ecuación 3.

Tabla XVII. **Determinación del parámetro límite de detección del analizador Antek Serie 9000 (pendiente de curva de calibración: 141,24 conteos/ppm)**

Corrida No.	Respuesta del analizador (conteos)	Límite de detección (ppm)
1	89,99	1,11
2	59,61	
3	17,5	
4	5,31	
5	134,1	
6	154,47	

Continuación de la tabla XVII.

7	58,92	1,11
8	25,51	
9	132,81	
10	88,95	

Fuente: apéndice 7.

Tabla XVIII. **Determinación del parámetro límite de cuantificación del analizador Antek Serie 9000 (pendiente de curva de calibración: 141,24 conteos/ppm)**

Corrida No.	Respuesta del analizador (conteos)	Límite de cuantificación (ppm)
1	89,99	3,71
2	59,61	
3	17,5	
4	5,31	
5	134,1	
6	154,47	
7	58,92	
8	25,51	
9	132,81	
10	88,95	

Fuente: apéndice 7.

Tabla XIX. **Determinación del parámetro repetitividad utilizando material de control (tiempo utilizado: 1 día), concentración: 3 882 ppm de azufre**

Corrida No.	Concentración material de control (ppm)	Desviación estándar (ppm)
1	3 901,78	48,20
2	3 951,68	
3	3 898,38	
4	3 999,21	
5	3 974,86	
6	3 922,2	
7	3 946,52	
8	3 916,31	
9	3 859,18	
10	3 846,32	

Fuente: apéndice 8.

Tabla XX. **Determinación del parámetro reproducibilidad intralaboratorio utilizando como material de control NIST 1624d (tiempo utilizado: 2 semanas), concentración: 3 882 ppm de azufre**

No. de semana	No. de operador	Concentración material control (ppm)	Desviación estándar (ppm)
1	1	3 945,94	104,74
2		3 668,53	
3		3 825,59	
4		3 813,6	
1	2	3 954,92	
2		3 813,26	

Continuación de la tabla XX.

3	2	4 046,61	104,74
4		3 851,22	
1	3	3 805,2	
2		3 922,93	
3		3 719,46	
4		3 888,67	

Fuente: apéndice 9.

Tabla XXI. **Determinación del parámetro comparación entre el Método de la Norma ASTM D 129 y ASTM D 5453 para muestras con contenido de azufre arriba de 1 000 ppm**

Corrida No.	contenido azufre por D129 (ppm)	Contenido azufre por D5453 (ppm)	Sesgo (ppm)
1	1 738,41	1 702,82	35,59
2	1 776,43	1 703,23	73,20
3	1 596,47	1 701,72	105,25
4	1 748,35	1 697,31	51,04
5	1 921,97	1 720,93	201,04
6	1 906,53	1 695,94	210,59
7	1 825,96	1 710,56	115,40
8	1 544,54	1 690,79	146,25
9	1 827,04	1 705,74	121,30
10	1 791,52	1 729,92	61,60
Promedio	1 767,72	1 705,89	61,83

Fuente: apéndice 10.

Tabla XXII. **Determinación del parámetro comparación entre el Método de la Norma ASTM D 129 y ASTM D 5453 para muestras con contenido de azufre por debajo de 1 000 ppm**

Corrida No.	contenido azufre por D129 (ppm)	Contenido azufre por D5453 (ppm)	Sesgo (ppm)
1	336,86	6,5	330,36
2	362,90	7,34	355,56
3	338,00	6,84	331,16
4	135,12	6,4	128,72
5	496,02	7,01	489,01
6	335,68	6,74	328,94
7	218,16	6,67	211,49
8	334,40	6,62	327,78
9	166,16	6,3	159,86
10	212,81	6,73	206,08
Promedio	293,61	6,71	286,90

Fuente: apéndice 11.

- Análisis estadístico

Tabla XXIII. **Análisis de la *t-student* para el parámetro recuperación para tres muestras fortificadas dentro del rango de concentración de la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm**

Muestra enriquecida (ppm)	Promedio porcentaje de recuperacion	t-student calculada	t-student critico
25	117,24	1,16	2,571
1500	106,72	0,34	2,571
3000	97,06	0,85	2,571

Fuente: apéndice 12.

Tabla XXIV. **Análisis estadístico para los parámetros repetitividad y reproducibilidad mediante el porcentaje de coeficiente de variación de Horwitz**

No. de corridas	Parámetro	Porcentaje de coeficiente de variación	Porcentaje de coeficiente de variación de Horwitz
10	Repetitividad	1,23	2,31
12	Reproducibilidad	2,72	3,07

Fuente: ecuación 6.

Tabla XXV. **Análisis de la *t-student* para el parámetro sesgo utilizando los materiales certificados (MRC) NIST 2770 y NIST 1624d**

MRC	Concentración técnica (ppm)	Promedio de concentración (ppm)	Promedio de sesgo (ppm)	t-student calculada	t- student critico
NIST 2770	41,57	47,04	5,47	1,52	2,26
NIST 1624d	3 882	3 877,11	35,14	0,06	2,26

Fuente: ecuación 7.

Tabla XXVI. **Análisis de la *t-student* para el parámetro comparación intralaboratorio entre el Método de la Norma ASTM D 129 y ASTM D 5453**

Muestra	Promedio de azufre por D129 (ppm)	Promedio de azufre por D5453 (ppm)	t-student calculado	t- student critico
Diésel ultra bajo contenido de azufre	293,61	6,72	9,19	2,1
Diesel normal	1 767,72	1 705,90	1,61	2,1

Fuente: ecuación 8.





## **5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS**

### **5.1. Acondicionamiento y programación del analizador de azufre Antek Serie 9000**

Como parte de la implementación, se inició con la creación de cada uno de los usuarios que tendrán acceso al uso del analizador de azufre. Fue necesario la asignación de una tarjeta de identificación (ID siglas en inglés), contraseña y nivel de acceso para cada uno de los usuarios.

De los 4 usuarios que tuvieron acceso a utilizar el equipo, solo uno tiene el nivel de acceso de desarrollador, es decir; podía crear/modificar tanto los métodos como las curvas de calibración, mientras que los demás solo tenían acceso a analizar muestras de aceite combustible diésel.

Antes de realizar cualquier operación fue necesario crear una dirección en el PC, donde se guardaron las hojas de resultados de las muestras analizadas, los métodos creados y sus respectivas curvas de calibración se muestran en la tabla VIII. Los archivos métodos tienen formato .mth, las curvas de calibración formato .cal y para las muestras formato .sam.

Para cada archivo .mth habrá un solo archivo .cal y viceversa, y estos a su vez podrán tener una cantidad infinita de archivos .sam. Al abrir un archivo método en el programa Antek 394 automáticamente se abrirá su archivo de calibración, mientras que para un archivo muestra se debe cerciorar tener abierto el método correspondiente, de lo contrario no se podrá abrir.

Los valores de los flujos de oxígeno y argón para las dos curvas son los mismos, dado que ambas sirvieron para analizar las mismas muestras con diferentes concentraciones. Aunque el Método ASTM D5453 sugiere los valores para estos flujos, se decidió aumentar de 500 a 550 mililitro por minuto el oxígeno en el pirotubo y de 20 a 35 el oxígeno en la entrada al pirotubo; esto con el objetivo de lograr una combustión completa y evitar la generación de hollín. El flujo de argón se disminuyó de 140 a 120 mililitro por minuto, su función no es más que ser el gas portador que lleve la muestra hasta el centro del pirotubo para ser quemada, siendo el argón tres veces más caro que el oxígeno, se prefiere economizar.

Para fines de redundancia, curva núm. 1 será la curva de calibración para concentración de 0 -100 partes por millón, curva núm. 2 para la curva de calibración de 0-5 000 partes por millón.

En la tabla IX se puede observar que las condiciones de voltaje y sensibilidad son diferentes para las dos curvas, esto se debe a las concentraciones de los estándares. Para la curva núm. 1 se trabajó con concentraciones bajas (máximo 100 partes por millón), por lo que el equipo necesita un voltaje y sensibilidad mayor para aumentar la zona de detección, mientras que para concentraciones altas las dos condiciones disminuyeron. Se determinó que no se requirió disminuir demasiado el voltaje, mientras se disminuía 50 veces la sensibilidad, ya que estas fueron las condiciones más favorables para la construcción de la curva de calibración 1.

Para la Norma ASTM D 5453 es obligatorio que la velocidad de inyección sea de 1 microlitro por segundo, para esto fue necesario encontrar el valor de velocidad adimensional del inyector del analizador que correspondiera a dicha velocidad, se hizo mediante prueba y error tomando el tiempo que tardaba el

inyector en inyectar un volumen de 15 microlitros, creando así una curva con comportamiento lineal, figura 5. Con los datos de la ecuación que mejor se acomodará a su tendencia se determinó que para un valor de 1 890 para el inyector se cumple con el requerimiento de velocidad de inyección.

Una vez hecho el ajuste de velocidad del inyector, se obtuvo el tiempo que tardó el inyector en inyectar la muestra sin utilizar el acelerador. Se observó que podía colocarse un tiempo de 8 segundos como máximo, utilizando el acelerador a fin de acelerar el tiempo de análisis de muestras. El inyector tardó 22 segundos en tocar el émbolo de la jeringa, incluyendo los 8 segundos utilizando el acelerador y aproximadamente 7 segundos en inyectar un volumen de muestra de 5 microlitros, estos resultados se presentan en la tabla X.

Se necesitó de una prueba adicional inyectando una muestra de diésel cualquiera, cuyo contenido de azufre fuera alto, para determinar el tiempo el cual los gases de combustión llegan al detector de azufre. Con esta información se crearon los eventos que programarán el análisis de una muestra diésel una vez cargada la jeringa. Los resultados se presentan en la tabla XI. Los datos reflejan que tarda aproximadamente 1 minuto en llegar los gases de combustión al detector de azufre. El integrador se habilitó 20 segundos más tarde asegurando que todo el contenido de azufre sea integrado y no más para no tomar en cuenta los efectos del ruido.

El evento número 2 de la tabla XI auto zero; es una función del analizador de azufre, que sirve para disminuir el ruido, es por esto que se coloca al principio de cada ensayo para mejores resultados. El tiempo de duración para una sola prueba bien es de 1 minuto y 30 segundos como máximo, pero se decidió dejarlo en 2 minutos con 50 segundos, para la curva núm. 1 y en 5

minutos para la curva núm. 2, para permitir que la membrana deshumidificadora se regenere.

La membrana deshumidificadora separa las moléculas de agua de los gases de combustión, antes de pasar por el detector; luego pasan por un lavador de gases (*scrubber*, en inglés) para remover los gases nocivos (como dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno.). El total de los gases de combustión son dirigidos a contracorriente a la membrana deshumidificadora para recoger el exceso de agua, regenerándola para un nuevo ensayo.

## **5.2. Curva de calibración para el Analizador de azufre Antek Serie 9000 para las concentraciones de azufre en aceite combustible diésel de 0 a 100 ppm**

La figura 6 es un diagrama voltaje *versus* tiempo, y representa la inyección del estándar blanco, 0 partes por millón, de azufre en diésel. Prácticamente lo que se refleja en la gráfica es el ruido del equipo, pues al no contener nada de azufre el estándar no refleja ninguna curva. Por ser el rango de las ordenadas demasiado bajo (0,0 – 0,1) el ruido se observa como una fila de picos, y dado que para esta curva se estableció la sensibilidad más alta (x50), el resultado es la integración de todos los picos entre los límites de integración

De la integración para el estándar blanco de la curva 1, apéndice 1, se obtuvo un promedio de 72,56 conteos como respuesta, con una desviación estándar de 68,57 conteos. Resultado que refleja la gran discrepancia entre las repeticiones.

Cuando se analizó el mismo estándar blanco para la curva 2, apéndice 3, no se obtuvo ningún conteo como respuesta a las integraciones en cada una de

sus repeticiones, esto se debió en gran parte a la disminución de la sensibilidad (de  $x$  50 a  $x$  1) y del voltaje (de 515 a 490); ya que su diagrama de voltaje *versus* tiempo genera una línea casi horizontal (sin picos), como se demuestra en la gráfica 11. Estas dos variables son las que marcan la diferencia para la cuantificación de concentraciones bajas y altas en el analizador.

Las figuras 7 a la 10 representan los diagramas de voltaje *versus* tiempo de los estándares de 5, 15, 50 y 100 partes por millón que forman parte de la curva de calibración 1. En todas las gráficas se puede observar la curva característica de las muestras con contenido de azufre. El resultado de la integración de la curva para el estándar de 5 partes por millón fue de 709,60 conteos; para el de 15 partes por millón un promedio de 1 926,26 conteos; para el de 50 partes por millón un promedio de 6 914,40 conteos y para el de 100 partes por millón un promedio de 14 146,90, según apéndice 2.

La figura 16 demuestra que los estándares utilizados para construir la curva de calibración de 0 – 100 partes por millón siguen un comportamiento lineal, donde los conteos son directamente proporcionales a la concentración de azufre. Se obtuvo una ecuación lineal cuyo coeficiente de correlación lineal es de 0,9996. Se observa que el estándar de 15 partes por millón se encuentra dentro de la curva lineal, siendo un índice de la correcta preparación por dilución gravimétrica a partir del estándar Conostan de 50 partes por millón con el estándar blanco.

El límite superior del eje de las ordenadas para la figura 10 es de 2,0 voltios, y es el máximo para un diagrama voltaje *versus* tiempo; mientras que la altura del pico de la curva, es de aproximadamente 1,8 voltios. Se deja un margen de 0,2 voltios para la determinación de concentraciones de azufre

arriba de 100 partes por millón, sin necesidad de utilizar la curva de calibración de 0 – 5 000 partes por millón.

### **5.3. Curva de calibración para el analizador de azufre Antek Serie 9000 para las concentraciones de azufre en aceite combustible diésel de 0 a 5 000 ppm**

Las figuras de la 12 a la 15 son los diagramas de voltaje *versus* tiempo correspondiente a los estándares azufre en diésel de 750, 1 000, 3 000 y 5 000 ppm. El comportamiento es el mismo que para los estándares de la curva de calibración 1. Se destaca por una precisión mayor en cada una de sus repeticiones; donde la desviación estándar más alta fue de 129,97 conteos, que corresponde al estándar de 3 000 partes por millón (7 855 conteos como respuesta); mientras que la desviación estándar más alta en la curva de 0 - 100 partes por millón, es de 304,4 conteos, para el estándar de 100 partes por millón (14 147 conteos como respuesta).

En la figura 15, el diagrama voltaje *versus* tiempo para el estándar de 5 000 ppm, refleja la altura máxima de la curva, que fue de 1,6 voltios. La diferencia de 0,4 voltios con el máximo del equipo, se colocó con la finalidad de poder cuantificar muestras por arriba de límite permitido para el diésel, con un máximo de azufre de 6 000 partes por millón aproximadamente. Lo anterior no significa que sea el máximo de contenido de cuantificación del analizador, sino el límite de cuantificación para las condiciones de voltaje, sensibilidad y concentración de estándares disponibles.

La figura 17 representa la curva de calibración para el analizador de azufre, para concentraciones altas de azufre (0 – 5 000 partes por millón). La gráfica demuestra un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación

lineal de 1. Con esto se comprueba que el procedimiento, los estándares certificados y sus diluciones gravimétricas son una alternativa a la metodología para la calibración del equipo por el Método ASTM D 5453.

#### **5.4. Verificación del Método de la Norma ASTM D 5453, mediante la determinación de parámetros de calidad**

El evaluar cada uno de los parámetros obtenidos para el analizador de azufre Antek serie 9000, se puede determinar la calidad de los resultados que se obtienen al analizar una muestra de aceite combustible.

##### **5.4.1. Recuperación**

La recuperación sirve para determinar la exactitud del método en términos relativos. Se realizó mediante el análisis de tres muestras enriquecidas con concentración dentro del rango de la curva de calibración 2; 25, 1 500 y 3 000 partes por millón.

Los resultados demuestran que para la muestra enriquecida con 25 partes por millón, el método presentó el porcentaje de recuperación más alto, con un promedio de 117,24, tabla XII. Lo que significa que la extracción del contenido de azufre agregado respecto a la cantidad inicial en la muestra, es mayor que la concentración teórica. Esto se debe a que la muestra enriquecida fue analizada con la curva 1, donde la sensibilidad es la más alta, y para concentraciones muy bajas, el ruido en un diagrama voltaje *versus* tiempo suele sobrepasar la línea de base.

Durante la calibración del analizador, con las variables de voltaje y sensibilidad, se fija una línea de base. Esta línea de base se encuentra por



arriba del ruido con la finalidad de evitar en la menor medida posible la interferencia del ruido en la cuantificación, y a partir de ella realizar la integración.

Para las muestras enriquecidas con 1 500 y 3 000 partes por millón, la recuperación fue de 100,77 y 97,06 por ciento en masa respectivamente, según tabla XIII y XIV. Al realizar el análisis estadístico con un nivel de confianza del 95 por ciento, la *t-student* crítica fue de 2,571, y la *t-student* obtenida para las tres muestras enriquecidas fue de 1,16, 0,36 y 0,85, por lo que se confirma una exactitud adecuada en términos de recuperación.

#### **5.4.2. Sesgo**

Para determinar la exactitud del método en términos absolutos (error sistemático absoluto) se analizaron 2 estándares certificados por la National Institute of Standards and Technology (NIST). El estándar 2770 se utilizó para verificar la exactitud para concentraciones bajas y el estándar 1624d para concentraciones altas.

Para un total de 10 corridas, se obtuvo una diferencia absoluta de 5,47 partes por millón para el estándar NIST 2770, tabla XV, y de 35,14 ppm para el estándar NIST 1624d, tabla XVI. Lo que significa que para la curva de calibración 1 (bajas concentraciones), se obtienen resultados que difieren de su valor verdadero en 5 partes por millón aproximadamente. En la tabla XV se observa que todos los resultados de las repeticiones del material certificado 2770 se encuentran por arriba del valor esperado, lo que justifica la recuperación del 117 por ciento para muestras cuyo contenido de azufre es muy bajo.

La prueba de comparación de medias para los resultados del sesgo, muestran que no existe diferencia significativa entre los valores obtenidos por el analizador de azufre Antek y el valor certificado para los dos materiales de referencia, tabla XXV.

#### **5.4.3. Comparación intralaboratorio**

Un parámetro muy importante, pues compara el método utilizado actualmente con el método que se desea implementar. Se analizó por los Métodos ASTM D 5453 y ASTM D 129, una muestra de aceite combustible diésel ultra bajo en azufre (ULSD, cifras en inglés), de un máximo de 15 partes por millón, con el objetivo de observar el comportamiento con muestras de esta categoría. Los resultados demostraron que el método de la bomba difiere significativamente con los resultados dados por el analizador de azufre, según tabla XXVI.

Por el Método ASTM D 5453, el método del analizador de azufre, se obtuvo 7 partes por millón; por lo que el resultado es aceptable, tabla XXII. Mientras que para el Método ASTM D 129, la técnica de la bomba; la muestra presentó en un promedio de 294 partes por millón, (el valor no debe ser mayor a 15 ppm) lo que significa que para muestras con el contenido por debajo de 1 000 partes por millón, el método de la bomba no es aplicable.

También se analizaron muestras de aceite combustible diésel con contenido de azufre arriba de 1 000 partes por millón, obteniendo por el método de la bomba una concentración promedio de 1 768 partes por millón, mientras que para el método del analizador de azufre fue 1 706 partes por millón. Lo que representa que para este tipo de muestras de diésel, el analizador de azufre es una opción viable para la cuantificación de azufre.

Además se observó la ventaja del método instrumental respecto al método gravimétrico en cuanto a tiempo de análisis, ya que se necesitó de dos semanas para el análisis de las muestras por el método de la bomba, mientras que en dos días máximos se obtuvo por el analizador de azufre.

#### **5.4.4. Límite de detección y límite de cuantificación**

Con las lecturas del estándar de 0 partes por millón de azufre y la pendiente de la curva de calibración 1, se obtuvo un límite de detección de 1 partes por millón de azufre, tabla XVII, y un límite de cuantificación de 3,71 partes por millón de azufre, tabla XVIII, para el analizador de azufre Antek. Esto significa que muestras de aceite combustible diésel con contenido de azufre de 1 a 3,71 partes por millón son medibles por el equipo, pero no cuantificables.

Según la Norma ASTM D 5453, en la nota 1, el límite de cuantificación se encuentra entre el rango de 1 a 5 partes por millón, por lo que el resultado obtenido experimentalmente es aceptable.

#### **5.4.5. Repetitividad y reproducibilidad**

La precisión del analizador de azufre se obtuvo utilizando como material de control, el estándar de referencia NIST 1624d, realizando 10 corridas como mínimo y en un tiempo máximo de 1 hora. Los resultados según tabla XIX y XX, demostraron una desviación estándar de 48,20 partes por millón, y de 104,74 partes por millón para la reproducibilidad. Esto demuestra que la precisión se duplica aproximadamente cuando el análisis de una muestra se realiza por varios analistas, y en período de tiempo prolongado.

Mediante el análisis de comparación de coeficiente de variación, según tabla XXIV, se obtuvo que los resultados para la repetitividad y reproducibilidad no son significativamente diferentes, por lo que se concluye que el equipo tiene una precisión aceptable.

La Norma ASTM D 5453, en la sección de precisión, proporciona ecuaciones experimentales para obtener la repetitividad y reproducibilidad en función de la concentración. Utilizando las ecuaciones para la concentración del NIST 1624d, se obtuvo una desviación estándar de 113 para la repetitividad, y de 492 partes por millón para la reproducibilidad. Esto refleja el buen rendimiento del equipo.



## CONCLUSIONES

1. Es posible la calibración del analizador de azufre Antek Serie 9000, Método ASTM D 5453 a partir de los estándares y sus diluciones de azufre en diésel marca Conostan, obteniendo comportamiento lineal, con coeficientes de correlación lineal de 0,9996 para la curva de 0 a 100 partes por millón y 1 para la curva de 0 a 5 000 partes por millón.
2. El analizador de azufre presenta valores confiables en cuanto a exactitud porcentual, demostrando que para concentraciones muy bajas la recuperación es del 117 por ciento, mientras que para concentraciones por arriba de 1 000 partes por millón, el rango de la recuperación fue de 97 a 100 por ciento.
3. El analizador de azufre presenta valores aceptables para el sesgo, con una diferencia absoluta promedio de 5,47 ppm al material de referencia certificado NIST 2770, y de 35,14 partes por millón para el material de referencia certificado NIST 1624d.
4. El analizador de azufre presenta valores aceptables para la precisión, con desviación estándar de 48 partes por millón de azufre para la repetitividad y de 105 partes por millón de azufre para la reproducibilidad, valores que están por debajo de la desviación estándar establecido por la Norma ASTM D 5453, 113 partes por millón para la repetitividad y 492 partes por millón para la reproducibilidad.

5. El límite de cuantificación obtenido, de 4 partes por millón, para el analizador de azufre se acepta, ya que se encuentra dentro del intervalo establecido por la Norma ASTM D 5453, de 1 a 5 partes por millón.
6. El Método ASTM D 5453 es una alternativa confiable y precisa, al Método ASTM D 129, para la cuantificación de concentraciones de azufre en diésel por arriba de 1 000 partes por millón.
7. Existe una diferencia significativa entre los resultados del Método ASTM D 129 con el ASTM D 5453, para muestras con concentraciones de azufre por debajo de 1 000 partes por millón. Es el analizador de azufre, el que genera resultados precisos y confiables, obteniendo 7 partes por millón de azufre de contenido para una muestra de 15 partes por millón de azufre como máximo.

## RECOMENDACIONES

1. Proponer un estudio que tenga por objetivo la calibración del analizador de azufre Antek, utilizando los materiales propuestos por la Norma ASTM D 5453, y determinar los parámetros de calidad, para realizar una comparación con los resultados obtenidos.
2. Proponer un estudio que tenga como objetivo el uso del analizador de azufre Antek para la determinación de azufre en otras muestras derivadas del petróleo.
3. Proponer un estudio que tenga como objetivo la acreditación de la Norma ASTM D 5453, para el laboratorio de control de calidad de combustibles.
4. Evaluar el funcionamiento periódico del regulador de voltaje para el analizador de azufre, con el objetivo de mantener el suministro de voltaje al equipo.





## BIBLIOGRAFÍA

1. American Society for Testing and Materials. *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence*. ASTM D5453 – 00. West Conshohocken, PA, USA.
2. \_\_\_\_\_. *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General High Pressure Decomposition Device Method)*. ASTM D129 – 91. West Conshohocken, PA, USA.
3. ANTEK. *Multitek analysis of sulfur in diesel engine fuel and by ultraviolet fluorescence*. Pac L.P. 2012. Houston, Texas.
4. \_\_\_\_\_. *9000 Series nitrogen/sulfur analyzers. Installation/Operation/Service Manual*. Houston, Texas: PAC, 2007. 277 p.
5. ARRIOLA, Lucrecia. *Validación de métodos analíticos, fisicoquímicos y microbiológicos*. [en línea]. Guatemala, 11 de septiembre de 2012. <[http://www.usac.edu.gt/archivos/econtCurso\\_Validacion\\_de\\_Metodos\\_Analiticos\\_con\\_formulas.pdf](http://www.usac.edu.gt/archivos/econtCurso_Validacion_de_Metodos_Analiticos_con_formulas.pdf)> [Consulta: marzo de 2014]. 84 p.

6. CLAVIJO DÍAZ, Alfonso. *Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia – Unibiblos, 2002. 1007 p. ISBN Colección: 958-701-138-4. ISBN: 958-701-143-0.
7. Comisión Económica para América Latina y El Caribe. *Análisis de la reducción del azufre en el combustible diésel en el Salvador, Guatemala, Honduras y Nicaragua*. Editado por Nicolás Rodríguez. [en línea]. México, DF. Noviembre de 2012. Disponible en: [http://www.eclac.cl/mexico/noticias/documentosde\\_trabajo/5/48395/20120037\\_An%C3%A1lisis\\_reduc\\_azufreL.10web.pdf](http://www.eclac.cl/mexico/noticias/documentosde_trabajo/5/48395/20120037_An%C3%A1lisis_reduc_azufreL.10web.pdf). [Consulta: marzo de 2014]
8. CONOSTAN. *Calibration and verification standards*. Versión 10. [en línea]. Disponible en: [http://www.conostan.com/company\\_literature/product\\_brochure.pdf](http://www.conostan.com/company_literature/product_brochure.pdf). [Consulta: marzo de 2014]
9. HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ, Lucas; GONZÁLEZ PÉREZ, Claudio. *Introducción al análisis instrumental*. España: Ariel, S.A., 2002. 464 p. ISBN: 978-84-344-8043-8.

10. Instituto de Salud Pública de Chile. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos*. [en línea]. 2010. Santiago de Chile, diciembre de 2010. Disponible en web: <[http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento\\_tecnico/2010/12/Guia%20T%C3%A9cnica%201%20validaci%C3%B3n%20de%20M%C3%A9todos%20y%20determinaci%C3%B3n%20de%20la%20incertidumbre%20de%20la%20medici%C3%B3n\\_1.pdf](http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12/Guia%20T%C3%A9cnica%201%20validaci%C3%B3n%20de%20M%C3%A9todos%20y%20determinaci%C3%B3n%20de%20la%20incertidumbre%20de%20la%20medici%C3%B3n_1.pdf)> [Consulta: marzo de 2014]
11. MAURI, Adela; LLOBAT, María; HERRÁEZ, Rosa. *Laboratorio de análisis instrumental*. España: Publicacions de la Universitat de València, 2010. 299 p. ISBN: 978-84-370-8758-0.
12. MOLINA GORDILLO, Adriana Lizbet; ZAPATA CAMPOS, Edith; CASTRO GALVÁN, Esther. *Validación de un método de análisis de azufre total en combustibles usando espectrometría de fluorescencia de rayos X*. Simposio de metrología 2010. [en línea]. México, del 27 al 29 de octubre de 2010. Disponible en web: <<https://www.cenam.mx/sm2010/info/carteles/sm2010-c27.pdf>> [Consulta: marzo de 2014]
13. SIERRA ALONSO, Isabel; PÉREZ QUINTANILLA, Damián; GÓMEZ RUIZ, Santiago; MORANTE ZARCERO, Sonia. *Análisis instrumental*. España: Netbiblo, S.L., 2010. 227 p. ISBN: 978-84-9745-377-6.

14. SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R.  
*Principios de análisis instrumental*. María Bruna Josefina Anzures  
[trad.]. 6a ed. México: Cengage Learning, 2008. 1038 p. ISBN-13:  
978-607-4831-390-6. ISBN-10: 607-481-390-6.
  
15. WALPOLE, Ronald E.; MYERS, Raymond H.; MYERS, Sharon L.; YE,  
Keying. *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*.  
Leticia Esther Pineda Ayala. [trad.]. 9a ed. México: Pearson  
Educación 2012. 816 p. ISBN: 978-607-32-1417-9.

## APÉNDICES

### A. DATOS CALCULADOS

Apéndice 1. **Datos para la determinación de velocidad de inyección de la consola de mando del analizador de azufre**

Volumen (µL)	Velocidad consola	Tiempo (s)	Velocidad inyección (µL/s)
15	1 820	16,43	0,91
	1 830	16,12	0,93
	1 840	16,07	0,93
	1 850	15,75	0,95
	1 860	15,53	0,97

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 2. **Resultado de las inyecciones de los estándares de azufre en diésel para la curva de calibración de 0 – 100 ppm para el analizador de azufre**

Concentración (ppm)	Conteos	Promedio	Desviación estándar (Conteos)
0	53,13	72,56	68,57
	181,12		
	33,81		
	3,37		
	91,37		

Continuación del apéndice 2.

5	717,92	709,61	43,78
	649,54		
	716,33		
	754,63		
14,91	1 808,71	1 926,27	91,78
	1 861,7		
	1 982,72		
	1 784,15		
	1 987,31		
	1 970,46		
	2 067,08		
	1 925,62		
	1 948,65		
50	6 919,09	6 914,40	147,24
	6 984,67		
	6 796,05		
	7 118,85		
	6 753,32		
100	13 669,68	14 146.91	304,43
	14 334,34		
	14 220,39		
	13 929,11		
	14 527,43		
	14 200,48		

Fuente: elaboración propia.

**Apéndice 3. Resultado de las inyecciones de los estándares de azufre en diésel para la curva de calibración de 0 – 5 000 ppm para el analizador de azufre**

Concentración (PPM)	Conteos	Promedio	Desviación estándar (conteos)
0	0,00	0,00	0.00
	0,00		
	0,00		
750	2 042,66	1 964,30	72,25
	1 977,83		
	1 867,79		
	1 968,90		
1 000	2 679,25	2 649,93	23,35
	2 635,87		
	2 657,49		
	2 627,10		
3 000	7 844,50	7 854,87	129,98
	7 989,72		
	7 730,39		
5 000	13 125,81	13 080,65	46,23
	13 082,72		
	13 033,42		

Fuente: elaboración propia.



**Apéndice 4. Datos para la preparación de muestras enriquecidas por dilución gravimétrica para el parámetro recuperación**

No. muestra	Concentración muestra inicial (mg/Kg sol)	masa de muestra inicial (kg)	Concentración muestra a añadir (mg/Kg sol)	Masa de muestra a añadir (kg)	Concentración teórica muestra enriquecida (mg/Kg)
1	1	0,008098	41	0,00998	23,08
2	1	0,007995	3 882	0,00501	1495,92
3	1	0,008110	3 882	0,02599	2958,92

Fuente: elaboración propia.

**Apéndice 5. Datos para la determinación del parámetro recuperación para las muestras fortificadas**

Corrida No.	Concentración inicial por analizador (mg/Kg)	Concentración muestra enriquecida (mg/Kg)	Concentración teórica muestra enriquecida (mg/kg)	Recuperación (%)
1	1,09	28,78	23,08	119,96
2	0,7	27,98		118,19
3	0,89	27,08		113,46
4	0,5	29,01		123,52
5	1,3	29,3		121,31
6	1,06	25,76		107,01
1	0,51	1 519,8	1 495,92	101,56
2	0,76	1 499,15		100,17
3	1,08	1 490,2		99,55
4	1,35	1 518,88		101,44
5	1,02	1 520,67		101,59
6	0,68	1 501,23		100,31

Continuación del apéndice 5.

1	2,19	2 890,12	2 958,92	97,60
2	2,3	2 850,2		96,25
3	1,78	2 901,87		98,01
4	1,56	2 799,23		94,55
5	0,45	2 890		97,66
6	0,694	2 909,48		98,31

Fuente: elaboración propia, ecuación 4.

Apéndice 6. **Determinación de la concentración real del bicarbonato de sodio según la Norma ASTM D 343 para la cuantificación de azufre por el método de la bomba calorimétrica (ASTM D 129)**

masa de carbonato (g)	Concentración de carbonato (N)	masa de ftalato (g)	Volumen utilizado de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mL)	Concentración real (N)	Promedio concentración real (N)
3,8406	0,0725	0,6861	77,6	0,0866	0,0864
3,8402	0,0725	0,6863	77,8	0,0864	
3,8406	0,0725	0,6864	77,8	0,0864	
		0,6861	77,8	0,0864	
		0,6862	78	0,0862	
Desviación estándar				0,0002	

Fuente: elaboración propia.

**Apéndice 7. Datos para la determinación de los parámetros límite de detección y límite de cuantificación mediante el análisis del estándar blanco de azufre en diésel por la curva de calibración de 0 – 100 ppm**

Pendiente de curva (conteos/ppm) = 141.24					
No. corrida	Respuesta del analizador (conteos)	Desviación estándar conteos	Señal analítica distinguible (conteos)	Límite de detección (ppm)	Límite de cuantificación (ppm)
1	89,99	52,33	157,00	1,11	3,71
2	59,61				
3	17,5				
4	5,31				
5	134,1				
6	154,47				
7	58,92				
8	25,51				
9	132,81				
10	88,95				

Fuente: elaboración propia, ecuaciones 1 y 2.

**Apéndice 8. Datos para la determinación del parámetro repetitividad mediante el análisis de material control**

No. corrida	Concentración material control (ppm)	Desviación estándar (ppm)	Promedio concentración (ppm)	Porcentaje coeficiente de variación
1	3 901,78	48,20	3 921,64	1,23
2	3 951,68			
3	3 898,38			
4	3 999,21			

Continuación del apéndice 8.

5	3 974,86	48,20	3 921,64	1,23
6	3 922,2			
7	3 946,52			
8	3 916,31			
9	3 859,18			
10	3 846,32			

Fuente: elaboración propia, ecuación 5.

**Apéndice 9. Datos para la determinación del parámetro reproducibilidad mediante el análisis de material control**

No. de semana	Operador No.	Concentración material control (ppm)	Desviación estándar (ppm)	Promedio concentración (ppm)	Porcentaje coeficiente de variación
1	1	3 945,94	104,74	3 854,66	2,72
2		3 668,53			
3		3 825,59			
4		3 813,6			
1	2	3 954,92			
2		3 813,26			
3		4 046,61			
4		3 851,22			
1	3	3 805,2			
2		3 922,93			
3		3 719,46			
4		3 888,67			

Fuente: elaboración propia, ecuación 5.

**Apéndice 10. Determinación del contenido de azufre por arriba de 1 000 ppm para muestras diésel por el método de la bomba calorimétrica (ASTM D 129) y por el analizador de azufre (ASTM D 5453)**

No. corrida	Masa de muestra (g)	Masa de crisol (g)	masa crisol más muestra (g)	Contenido de azufre (ppm)	Contenido azufre analizador (ppm)
1	0,648	11,9121	11,9203	1 738,41	1 702,82
2	0,6496	12,8801	12,8885	1 776,43	1 703,23
3	0,6798	12,2539	12,2618	1 596,47	1 701,72
4	0,6286	20,7087	20,7167	1 748,35	1 697,31
5	0,629	19,6051	19,6139	1 921,97	1 720,93
6	0,6413	13,3294	13,3383	1 906,53	1 695,94
7	0,6395	12,2545	12,263	1 825,96	1 710,56
8	0,6315	20,7074	20,7145	1 544,54	1 690,79
9	0,6692	20,1717	20,1806	1 827,04	1 705,74
10	0,6748	12,0193	12,0281	1 791,52	1 729,92

Fuente: elaboración propia.

**Apéndice 11. Determinación del contenido de azufre por debajo de 1 000 ppm para muestras diésel por el método de la bomba calorimétrica (ASTM D 129) y por el analizador de azufre (ASTM D 5453)**

No. corrida	Masa de muestra (g)	Masa de crisol (g)	masa crisol más muestra (g)	Contenido de azufre (ppm)	Contenido azufre analizador (ppm)
1	0,6525	22,0719	22,0735	336,86	6,5
2	0,6814	21,1558	21,1576	362,90	7,34
3	0,6503	21,0929	21,0945	338,00	6,84
4	0,7117	21,0908	21,0915	135,12	6,4

Continuación del apéndice 11.

5	0,6924	21,2215	21,224	496,02	7,01
6	0,6548	21,1013	21,1029	335,68	6,74
7	0,6297	13,3285	13,3295	218,16	6,67
8	0,6573	11,9675	11,9691	334,40	6,62
9	0,7441	21,0963	21,0972	166,16	6,3
10	0,7101	19,7469	19,748	212,81	6,73

Fuente: elaboración propia.

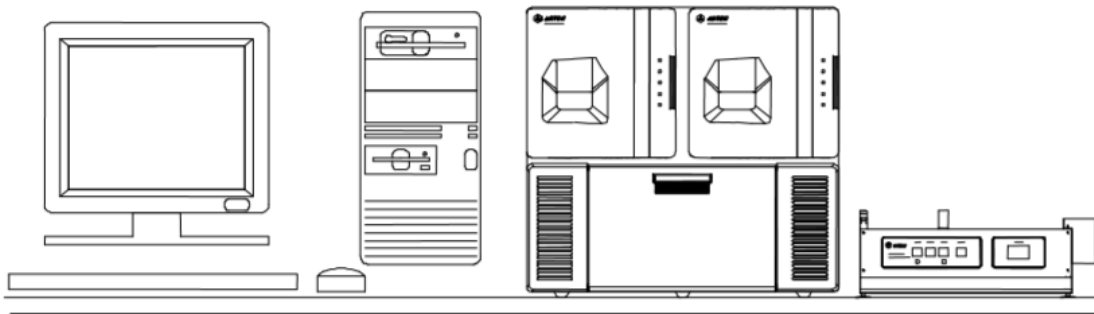
Apéndice 12. **Datos para el análisis estadístico de la *t-student* para el parámetro recuperación**

Muestra enriquecida (PPM)	No. corridas	Raiz cuadrada del No. de corridas	Desviación estándar recuperación	Promedio porcentaje de recuperacion	<i>t-Student</i> calculada
25	6	2,45	6,05	117,24	1,16
1500	6	2,45	0,87	100,77	0,36
3000	6	2,45	1,42	97,06	0,85

Fuente: elaboración propia, ecuación 9.

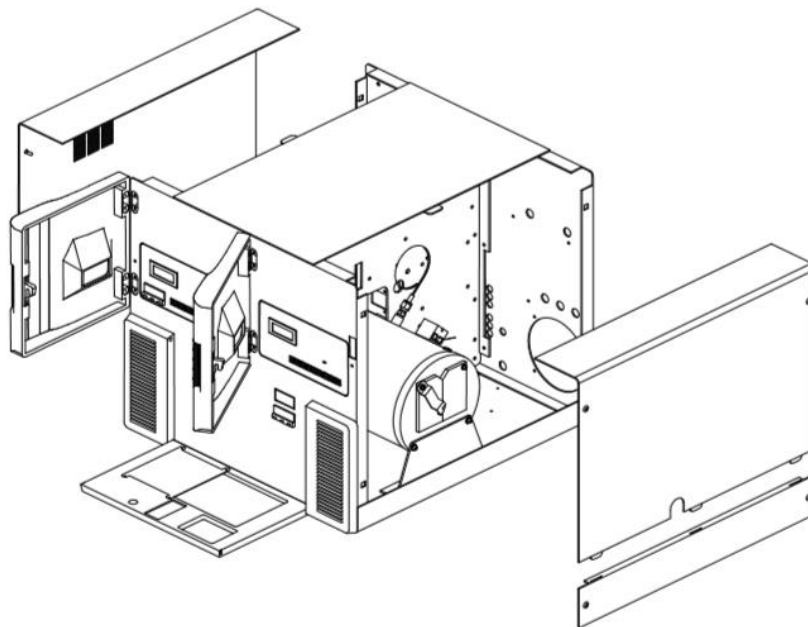
## B. REPRESENTACIÓN Y DIAGRAMA PARA EL ANALIZADOR DE AZUFRE ANTEK SERIE 9000

Apéndice 13. **Sistema del analizador de azufre Antek Serie 9000, versión horizontal con el sistema de inyección 735**



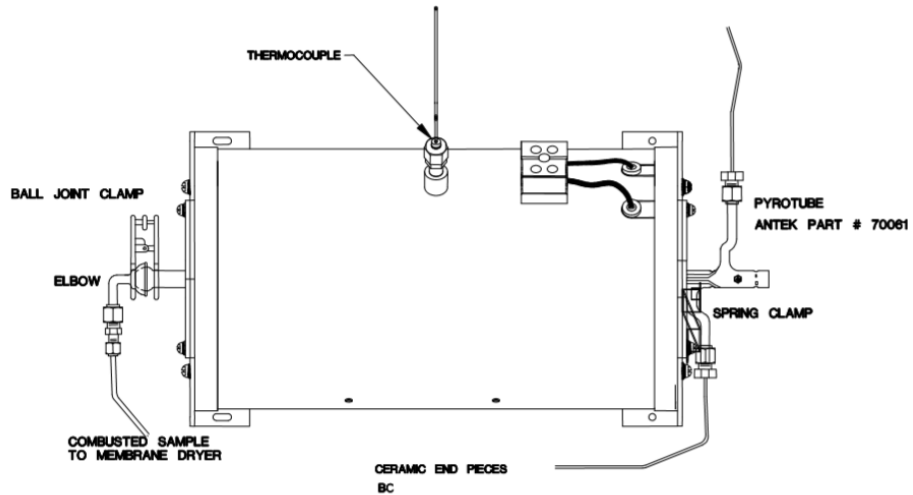
Fuente: elaboración propia.

Apéndice 14. **Retirando tapaderas de los costados del analizador de azufre Antek Serie 9000**



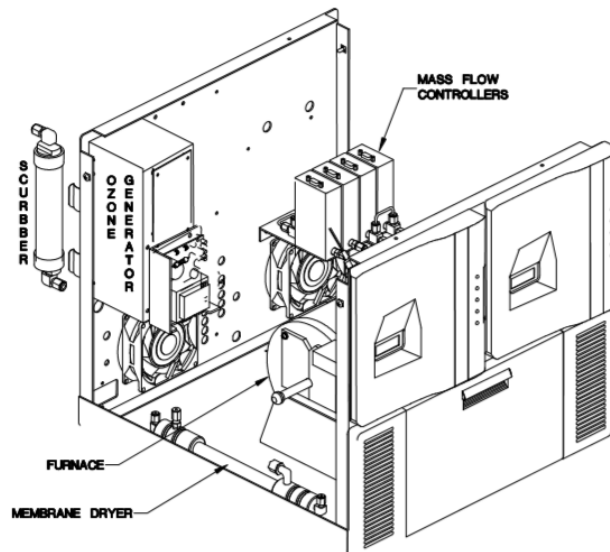
Fuente: elaboración propia.

Apéndice 15. **Componentes principales del pirotubo para el analizador de azufre Antek serie 9000**



Fuente: elaboración propia.

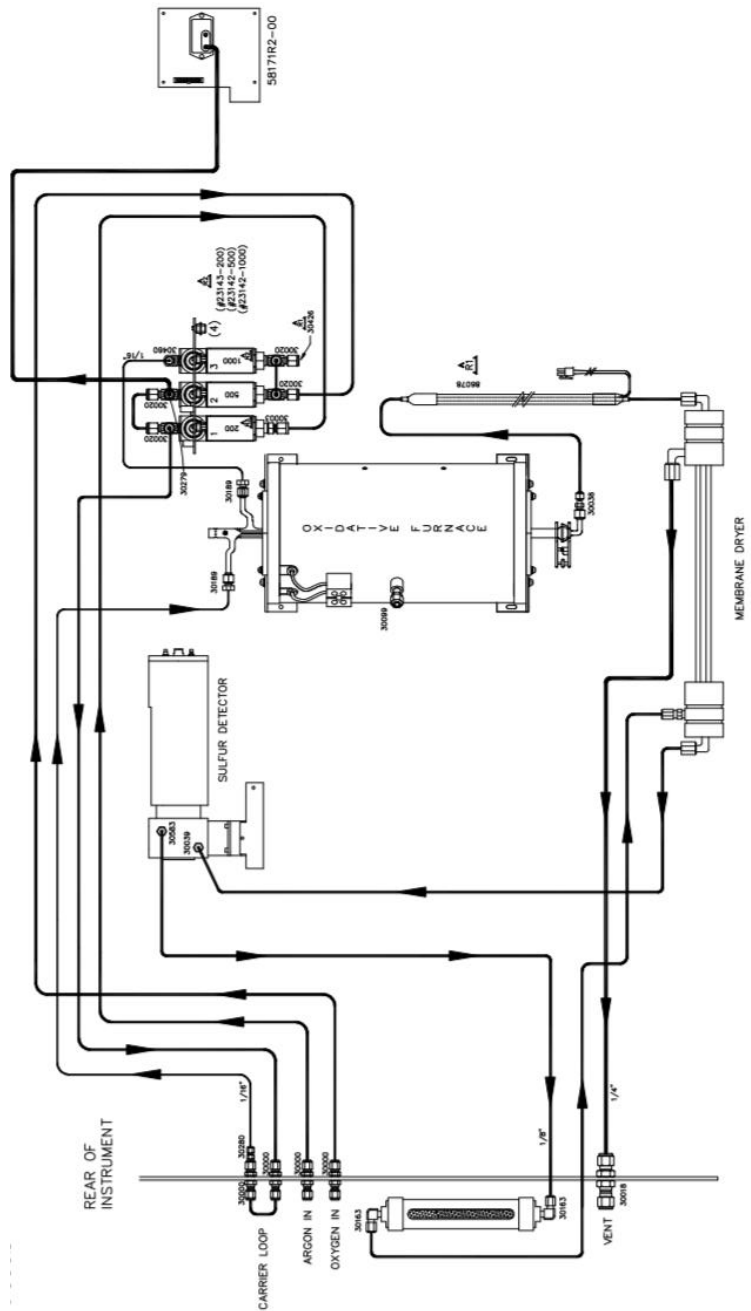
Apéndice 16. **Ubicación de los principales componentes para el analizador de azufre Antek Serie 9000, versión horizontal**



Fuente: elaboración propia.



Apéndice 17. Diagrama de flujo del analizador de azufre Antek Serie 9000



Fuente: elaboración propia.

**C. IMÁGENES REALES DEL ANALIZADOR DE AZUFRE ANTEK SERIE 90000**

Apéndice 18. **Parte frontal del analizador de azufre Antek Serie 9000**



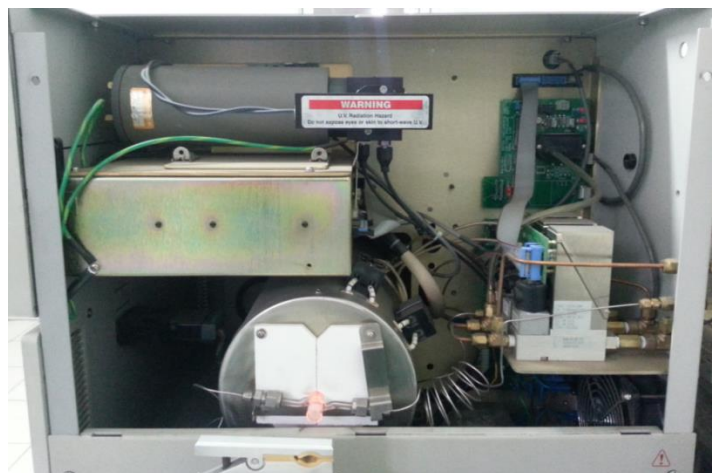
Fuente: elaboración propia.

Apéndice 19. **Inyector modelo 735 para el analizador de azufre Antek Serie 9000**



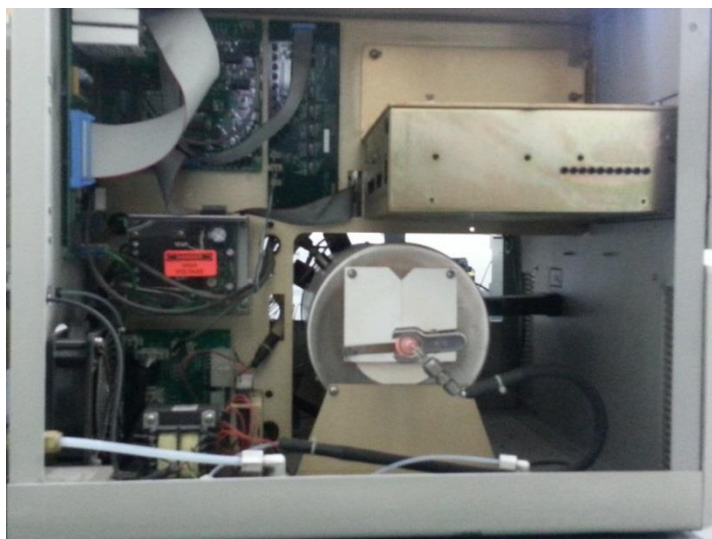
Fuente: elaboración propia.

Apéndice 20. **Parte frontal del pirotubo del analizador de azufre Antek Serie 9000**



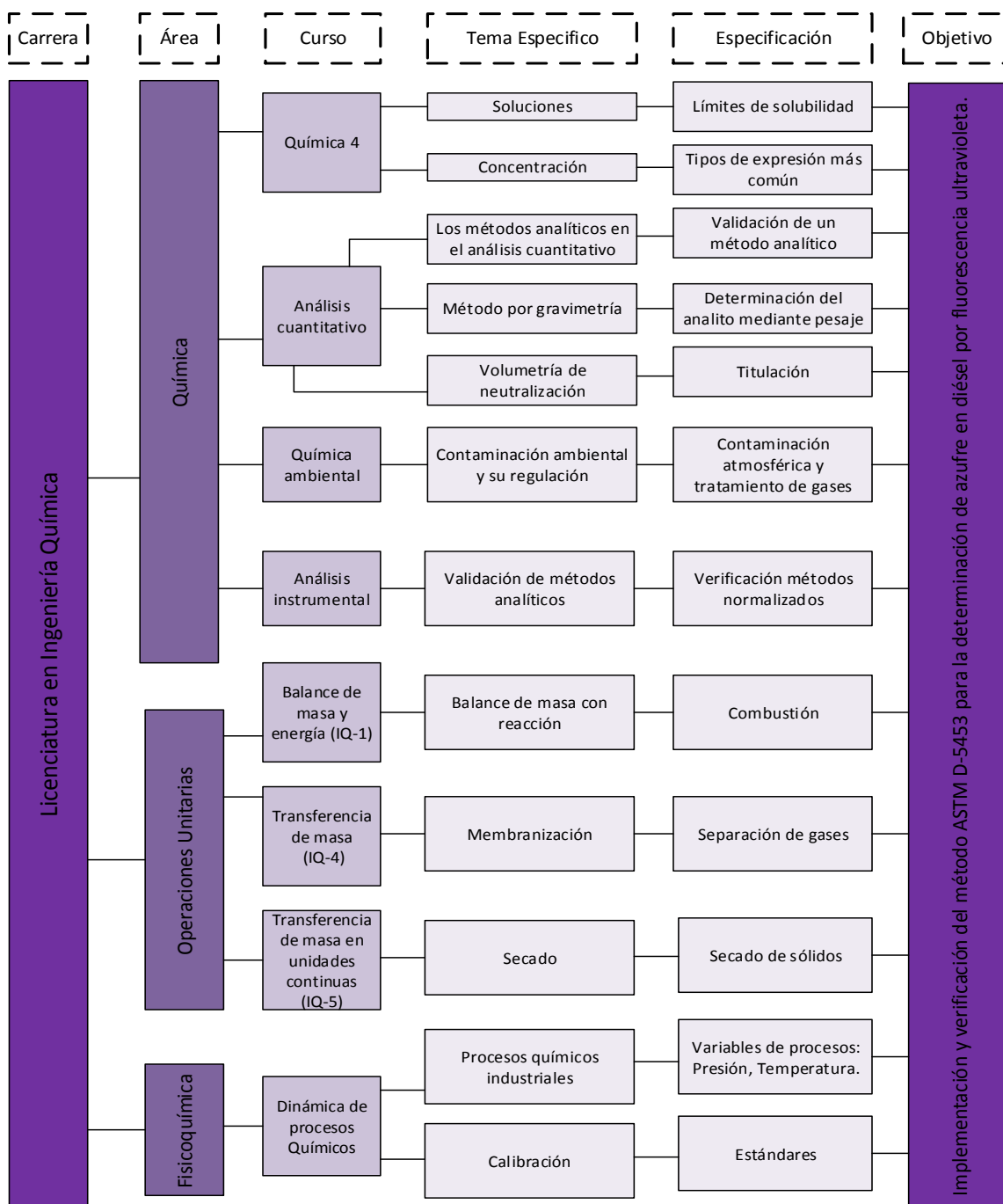
Fuente: elaboración propia.

Apéndice 21. **Parte trasera del pirotubo del analizador de azufre Antek Serie 9000**



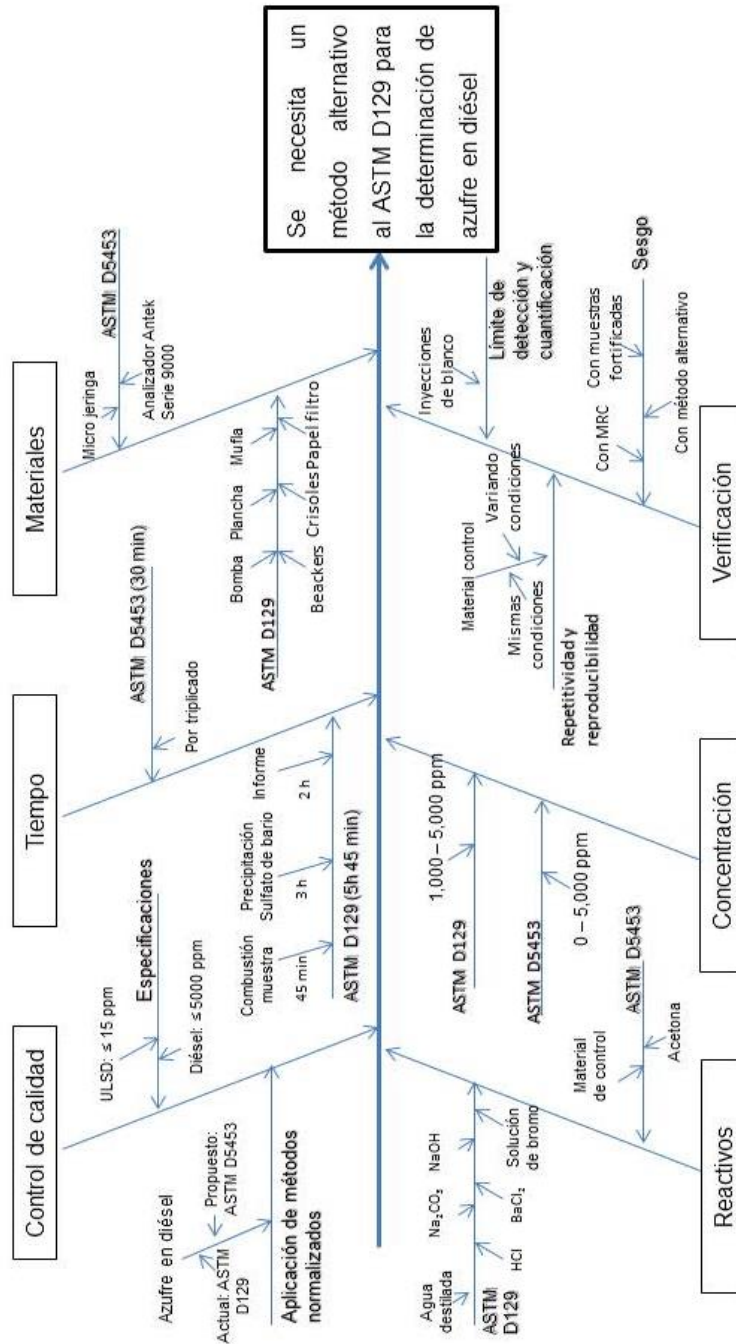
Fuente: elaboración propia.

## Apéndice 22. Tabla de requisitos académicos



Fuente: elaboración propia.

Apéndice 23. Diagrama de Ishikawa



Fuente: elaboración propia.