



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

**IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D3831 PARA LA  
DETERMINACIÓN DE MANGANESO EN GASOLINA POR ESPECTROMETRÍA DE  
ABSORCIÓN ATÓMICA**

**Julio Alejandro Villacinda Cárcamo**

Asesorado por el Ing. Jhonatan Alexander Ríos Rodríguez

Guatemala, febrero de 2021



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D3831 PARA LA  
DETERMINACIÓN DE MANGANESO EN GASOLINA POR ESPECTROMETRÍA DE  
ABSORCIÓN ATÓMICA**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
POR

**JULIO ALEJANDRO VILLACINDA CÁRCAMO**

ASESORADO POR EL ING. JHONATAN ALEXANDER RÍOS RODRÍGUEZ

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

GUATEMALA, FEBRERO DE 2021



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE INGENIERÍA



**NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA**

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
VOCAL I	Ing. José Francisco Gómez Rivera
VOCAL II	Ing. Mario Renato Escobedo Martínez
VOCAL III	Ing. José Milton de León Bran
VOCAL IV	Br. Christian Moisés de la Cruz Leal
VOCAL V	Br. Kevin Armando Cruz Lorente
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO**

DECANA	Inga. Aurelia Anabela Cordova Estrada
EXAMINADOR	Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez
EXAMINADOR	Ing. Sergio Alejandro Recinos
EXAMINADOR	Ing. Jorge Emilio Godínez Lemus
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 D3831 PARA LA DETERMINACIÓN DE MANGANESO EN GASOLINA POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 21 de noviembre de 2018.

**Julio Alejandro Villacinda Cárcamo**





Guatemala, 28 de julio de 2020


Ingeniero  
Williams Guillermo Álvarez Mejía  
Director de Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de San Carlos de Guatemala

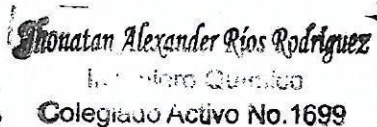
Estimado Ingeniero Álvarez:

Le saludo cordialmente, deseándole éxitos en sus labores diarias. Por medio de la presente hago constar que he revisado y aprobado el, Informe Final del trabajo de graduación titulado: **“IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D3831 PARA LA DETERMINACIÓN DE MANGANESO EN GASOLINA POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA”**, elaborado por el estudiante de la carrera de Ingeniería Química, Julio Alejandro Villacinda Cárcamo, quien se identifica con el registro académico 201404192 y con CUI 2997 95489 0101.

Agradeciendo la atención a la presente, me suscribo de usted.

Atentamente,

  
Jhonatan Alexander Ríos Rodríguez  
Ingeniero Químico  
ASESOR  
No. de Colegiado 1699

  
Jhonatan Alexander Ríos Rodríguez  
Ingeniero Químico  
Colegiado Activo No. 1699





Guatemala, 02 de septiembre de 2020.  
Ref. EIQ.TG-IF.030.2020.

Ingeniero  
Williams Guillermo Álvarez Mejía  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química  
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el registro de evaluación, correlativo **066-2018**, le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

#### INFORME FINAL

Solicitado por el estudiante universitario: **Julio Alejandro Villacinda Cárcamo**.  
Identificado con número de carné: **2997954890101**.  
Identificado con registro académico: **201404192**.  
Previo a optar al título de la carrera: **Ingeniería Química**.  
En la modalidad: **Informe Final, Seminario de Investigación**.

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:

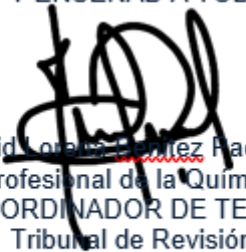
### **IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D3831 PARA LA DETERMINACIÓN DE MANGANESO EN GASOLINA POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por:

**Jhonatan Alexander Ríos Rodríguez, profesional de la Ingeniería Química**

Habiendo encontrado el referido 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"



Ingrid Lorena López Pacheco  
profesional de la Química  
COORDINADOR DE TERNA  
Tribunal de Revisión  
Trabajo de Graduación

C.c.: archivo





Guatemala, 10 de febrero de 2021.  
Ref. EIQ.011.2021

**Aprobación del informe final del trabajo de graduación**

Ingeniera  
Aurelia Anabela Cordova Estrada  
Decana  
Facultad de Ingeniería  
Universidad de San Carlos de Guatemala

Revisado el INFORME FINAL DEL TRABAJO DE GRADUACIÓN (TESIS), DENOMINADO **IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D3831 PARA LA DETERMINACIÓN DE MANGANESO EN GASOLINA POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA** del(la) estudiante Julio Alejandro Villacinda Cárcamo, se conceptúa que el documento presentado, reúne todas las condiciones de calidad en materia administrativa y académica (rigor, pertinencia, secuencia y coherencia metodológica), por lo tanto, se procede a la autorización del mismo, para que el(la) estudiante pueda optar al título de Ingeniería Química.

*“Id y Enseñad a Todos”*


Ing. Williams G. Alvarez Mejía M.I.Q. M.U.I.E.  
DIRECTOR  
Escuela de Ingeniería Química

Cc. Archivo  
WGAM/mpea



Agencia Centroamericana de Acreditación de  
Programas de Arquitectura e Ingeniería



Formando Ingenieros Químicos en Guatemala desde 1939



**NO SALGAS  
QUÉDATE EN  
CASA**





DTG. 040.2021.

La Decana 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 D3831 PARA LA DETERMINACIÓN DE MANGANESO EN GASOLINA POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**, presentado por el estudiante universitario: **Julio Alejandro Villacinda Cárcamo**, y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Inga. Anabela Cordova Estrada  
Decana

Guatemala, febrero de 2021.

AACE/asga





## **ACTO QUE DEDICO A:**

<b>Dios</b>	Por ser mi mayor fuente de inspiración para seguir adelante.
<b>Mis padres</b>	Julio F. Villacinda y Blanca Cárcamo, por brindarme de su apoyo y amor incondicional.
<b>Mi abuela</b>	Edelia Esperanza Maldonado, por ser un ejemplo en mi vida.
<b>Mis hermanos</b>	Vivian Esperanza, Stefany Eunice, Kenny Francisco Villacinda Cárcamo, por el apoyo brindado.
<b>Mi sobrina</b>	Emma Ajín, por su cariño incondicional.



## **AGRADECIMIENTOS A:**

<b>Dios</b>	Por el don de la vida.
<b>Universidad de San Carlos de Guatemala</b>	Por ser el <i>alma máter</i> que me acogió para desarrollarme en el ámbito profesional.
<b>Facultad de Ingeniería</b>	Por brindarme de sus conocimientos.
<b>Ing. Qco. Jhonatan Ríos</b>	Por apoyarme y brindarme el tiempo necesario para el desarrollo del presente trabajo.
<b>Ministerio de Energía y Minas</b>	Por su apoyo y ayuda en la realización de este proyecto.
<b>Mis amigos</b>	Por acompañarme durante este viaje.
<b>Ing. Hugo Argueta e Ing. Byron Rosales</b>	Por brindarme asesoría para el desarrollo del trabajo de investigación.



# ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XI
GLOSARIO.....	XIII
RESUMEN .....	XVII
OBJETIVOS .....	XIX
HIPÓTESIS .....	XXI
INTRODUCCIÓN.....	XXIII
1. ANTECEDENTES.....	1
2. MARCO TEÓRICO .....	5
2.1. La gasolina.....	5
2.1.1. La composición de la gasolina .....	6
2.1.1.1. Parafinas .....	7
2.1.1.2. Olefinas .....	7
2.1.1.3. Naftenos .....	7
2.1.1.4. Aromáticos.....	7
2.1.2. Índice de octano .....	7
2.1.3. Componentes reguladores del octanaje .....	8
2.1.3.1. Tetraetilo de plomo (TEL) .....	9
2.1.3.2. Metilciclopentadienil tricarbonilo manganeso.....	9
2.1.3.3. Compuestos oxigenados .....	10

2.1.4.	Especificaciones de la gasolina guatemalteca.....	11
2.1.4.1.	Gasolina regular.....	11
2.1.4.2.	Gasolina superior.....	11
2.2.	Métodos analíticos.....	12
2.2.1.	Métodos clásicos.....	12
2.2.2.	Métodos instrumentales.....	13
2.2.3.	Instrumentos para el análisis.....	14
2.3.	Espectrometría de absorción atómica (AA).....	14
2.3.1.	Componentes de un espectrómetro de absorción atómica.....	14
2.3.2.	Funcionamiento del equipo de absorción atómica.....	15
2.3.3.	Fuentes de radiación.....	15
2.3.3.1.	Lámpara de cátodo hueco.....	16
2.3.4.	Sistema nebulizador – quemador.....	17
2.3.5.	Sistema óptico.....	18
2.3.6.	Sistema detector, amplificador y de lectura.....	18
2.3.7.	Calibración del instrumento.....	19
2.3.7.1.	Corrección de curvas de calibración.....	19
2.3.7.2.	Concentración característica.....	20
2.3.8.	Interferencias en espectrometría de absorción atómica.....	20
2.4.	Evolución de métodos nuevos en laboratorios de análisis químico.....	21
2.4.1.	Etapas preliminares.....	21
2.4.2.	Validación y verificación.....	21
2.4.2.1.	Validación.....	22

	2.4.2.2.	Verificación .....	22
2.4.3.		Parámetros de desempeño del método .....	22
	2.4.3.1.	Linealidad .....	23
	2.4.3.2.	Límite de detección .....	23
	2.4.3.3.	Límite de cuantificación .....	24
	2.4.3.4.	Recuperación .....	24
	2.4.3.5.	Sesgo .....	25
	2.4.3.6.	Repetibilidad.....	26
	2.4.3.7.	Reproducibilidad.....	26
	2.4.3.8.	Incertidumbre.....	27
2.4.4.		Supervisión y control del funcionamiento del método.....	28
	2.4.4.1.	Ejercicios de colaboración y pruebas de rendimiento .....	28
2.5.		Consideraciones de la Oficina de Acreditación Guatemalteca para verificación/validación de métodos ..	29
3.		DISEÑO METODOLÓGICO .....	31
3.1.		Variables .....	31
	3.1.1.	Variables dependientes .....	31
	3.1.2.	Variables independientes .....	31
3.2.		Delimitación del campo de estudio.....	31
3.3.		Recursos humanos disponibles .....	32
3.4.		Recursos materiales disponibles.....	32
	3.4.1.	Equipo .....	32
	3.4.2.	Cristalería .....	33
	3.4.3.	Reactivos y materia prima .....	33
	3.4.4.	Equipo de seguridad .....	34
	3.4.5.	Otros .....	34

3.5.	Técnica cuantitativa o cualitativa .....	35
3.5.1.	Preparación del blanco, estándares de trabajo y muestras fortificadas .....	35
3.5.2.	Calibración y lecturas en el equipo de absorción atómica Perkin Elmer 3110.....	36
3.5.3.	Cantidad de estándar CONOSTAN® para preparación de estándares de trabajo.....	38
3.5.4.	Absorbancia de comprobación.....	39
3.5.5.	Límite de detección .....	39
3.5.6.	Límite de cuantificación.....	40
3.5.7.	Recuperación.....	40
3.5.8.	Sesgo.....	40
3.5.9.	Repetibilidad del método ASTM D3831 .....	41
3.5.10.	Reproducibilidad del método ASTM D3831 .....	41
3.6.	Recolección y ordenamiento de la información .....	42
3.7.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información .....	47
3.8.	Análisis estadístico .....	62
3.8.1.	Diseño experimental .....	62
3.8.2.	Media o promedio .....	63
3.8.3.	Desviación estándar.....	63
3.8.4.	Coefficiente de variación.....	64
3.8.5.	Prueba de correlación lineal.....	64
3.8.6.	Prueba aceptación para recuperación .....	64
3.8.7.	Prueba de aceptación para sesgo .....	65
3.8.8.	Prueba de aceptación de repetibilidad y reproducibilidad.....	66
3.8.9.	Resultados del análisis estadístico .....	66



4.	RESULTADOS .....	71
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	77
	CONCLUSIONES.....	81
	RECOMENDACIONES .....	83
	BIBLIOGRAFÍA.....	85
	APÉNDICE .....	89
	ANEXOS .....	96



## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

### FIGURAS

1.	La gasolina.....	5
2.	Hidrocarburos según su estructura y número de carbonos.....	6
3.	Molécula de metilciclopentadienil tricarbonilo de manganeso.....	9
4.	Métodos instrumentales de acuerdo con sus propiedades .....	13
5.	Simbología y secuencia de los componentes de un espectrómetro de absorción atómica .....	15
6.	Componentes de lámparas de cátodo hueco para espectrometría de absorción atómica .....	16
7.	Diagrama de un sistema nebulizador – quemador.....	18
8.	Comportamientos típicos de linealidad .....	23
9.	Parámetros para validación/verificación de métodos .....	29
10.	Curva de calibración para la determinación de manganeso en el rango 0 – 40 mg/L utilizando el estándar A.....	71
11.	Curva de calibración para la determinación de manganeso en el rango 0 – 40 mg/L utilizando el estándar B.....	72
12.	Curva de calibración para la determinación de manganeso en el rango 0 – 4 mg/L utilizando el estándar A.....	73
13.	Curva de calibración para la determinación de manganeso en el rango 0 – 4 mg/L utilizando el estándar B.....	74

## TABLAS

I.	Propiedades fisicoquímicas del MMT .....	10
II.	Requerimientos de octano y manganeso en gasolina .....	12
III.	Recuperación en función de la concentración del analito .....	25
IV.	Repetibilidad en función de la concentración del analito .....	26
V.	Reproducibilidad en función de la concentración del analito .....	27
VI.	Condiciones de operación del espectrómetro Perkin Elmer 3110 en la determinación de manganeso en gasolinas.....	38
VII.	Valores de la comprobación para la calibración espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110 .....	42
VIII.	Mediciones de absorbancia de las soluciones estándar de 4, 10, 20 y 40 mg/L con los estándares CONOSTAN® A y B.....	43
IX.	Mediciones de absorbancia de las soluciones estándar a 1, 2, 3 y 4 mg/L de los estándares CONOSTAN® A y B .....	44
X.	Mediciones de la concentración de la solución blanco .....	45
XI.	Concentración de muestras fortificadas utilizando la curva de calibración de 0 – 40 mg/L.....	46
XII.	Concentración de muestra fortificada a baja concentración utilizando la curva de calibración de 0 – 4 mg Mn/L .....	47
XIII.	Absorbancia de las soluciones del estándar A para la elaboración de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L .....	48
XIV.	Absorbancia de las soluciones del estándar B para la elaboración de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L .....	49
XV.	Absorbancia de las soluciones estándar para la elaboración de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar A .....	50
XVI.	Absorbancia de las soluciones estándar para la elaboración de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar B .....	51

XVII.	Cálculo del límite de detección y cuantificación del método ASTM D3831 en el espectrómetro Perkin Elmer 3110.....	52
XVIII.	Análisis de recuperación de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 40 mg/L del estándar A .....	53
XIX.	Análisis de recuperación de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 40 mg/L del estándar B .....	54
XX.	Análisis de recuperación de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar A .....	55
XXI.	Análisis de recuperación de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar B .....	55
XXII.	Análisis de sesgo de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 40 del estándar A .....	56
XXIII.	Análisis de sesgo de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 40 mg/L del estándar B .....	57
XXIV.	Análisis de sesgo de la muestra fortificada leída en la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar A .....	58
XXV.	Análisis de sesgo de la muestra fortificada leída en la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar B .....	58
XXVI.	Análisis de repetibilidad de las muestras fortificadas leídas con el estándar A.....	59
XXVII.	Análisis de repetibilidad de las muestras fortificadas leídas con el estándar B.....	60
XXVIII.	Análisis de reproducibilidad de muestra de 2,53 mg Mn/L .....	61
XXIX.	Análisis de reproducibilidad de muestra de 15,27 mg Mn/L .....	61
XXX.	Análisis de reproducibilidad de muestra de 35,34 mg Mn/L .....	62
XXXI.	Análisis de correlación lineal para las curvas de calibración de 0 – 40 mg/L .....	67
XXXII.	Análisis de correlación lineal para las curvas de calibración de 0 – 4 mg/L .....	67

XXXIII.	Análisis de t-student del porcentaje de recuperación a partir de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L.....	68
XXXIV.	Análisis de t-student del porcentaje de recuperación a partir de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L.....	68
XXXV.	Análisis de t-student de sesgo a partir de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L.....	69
XXXVI.	Análisis de t-student del sesgo a partir de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L.....	69
XXXVII.	Análisis del coeficiente de variación para repetibilidad .....	70
XXXVIII.	Análisis de coeficiente de variación de reproducibilidad .....	70
XXXIX.	Modelo matemático y coeficiente de correlación de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L utilizando el estándar A.....	71
XL.	Modelo matemático y coeficiente de correlación de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L utilizando el estándar B.....	72
XLI.	Modelo matemático y coeficiente de correlación de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L utilizando el estándar A.....	73
XLII.	Modelo matemático y coeficiente de correlación de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L utilizando el estándar B.....	74
XLIII.	Límite de detección y cuantificación del método ASTM D3831 en el espectrómetro Perkin Elmer modelo 3110.....	75
XLIV.	Recuperación y sesgo las muestras fortificadas con la curva de calibración de 0 – 40 mg/L.....	75
XLV.	Recuperación y sesgo para repetibilidad de la muestra a baja concentración manganeso con la curva de calibración de 0 – 4 mg/L.....	75
XLVI.	Repetibilidad de las muestras fortificadas de manganeso .....	76
XLVII.	Reproducibilidad de muestras fortificadas de manganeso.....	76

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
<b>Abs</b>	Absorbancia
<b>h.r.</b>	Altura del rotámetro
<b>R</b>	Coeficiente de correlación
<b>R<sup>2</sup></b>	Coeficiente de determinación
<b>CV</b>	Coeficiente de variación
<b>CV<sub>h</sub></b>	Coeficiente de variación de Horwitz
<b>C<sub>ct</sub></b>	Concentración característica
<b>C<sub>cp</sub></b>	Concentración de comprobación
<b>C<sub>CO</sub></b>	Concentración de estándar CONOSTAN®
<b>C<sub>std.</sub></b>	Concentración de estándar de trabajo
<b>[Mn]</b>	Concentración de manganeso experimental
<b>[Mn]<sub>1</sub></b>	Concentración de manganeso fortificada
<b>[Mn]<sub>0</sub></b>	Concentración de manganeso sin fortificar
<b>v/v</b>	Concentración en volumen soluto/solvente
<b>Dep.</b>	Dependiente
<b>σ</b>	Desviación estándar
<b>σ<sub>bl</sub></b>	Desviación estándar de la concentración del blanco
<b>AA</b>	Espectrometría de absorción atómica
<b>[°C]</b>	Grados Celsius
<b>g</b>	Gramo
<b>h</b>	Hora
<b>Indep.</b>	Independiente
<b>kPa</b>	Kilopascales

<b>psi</b>	Libra por pulgada cuadrada
<b>LC</b>	Límite de cuantificación
<b>LD</b>	Límite de detección
<b>L</b>	Litro
$\bar{x}$	Media aritmética
<b>µg</b>	Microgramo
<b>µL</b>	Microlitro
<b>mA</b>	Miliamperio
<b>mg</b>	Miligramo
<b>min</b>	Minuto
<b>mol</b>	Mol de sustancia
<b>kg</b>	Kilogramo
<b>Mn</b>	Manganeso
<b>mL</b>	Mililitro
<b>ng</b>	Nanogramos
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>α</b>	Nivel de confianza
<b>n</b>	Número de muestras o repeticiones
<b>ppb</b>	Partes por billón
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>%</b>	Porcentaje
<b>%R</b>	Recuperación en porcentaje
$\sigma_r$	Repetibilidad del método ASTM D3831
$\sigma_R$	Reproducibilidad del método ASTM D3831
<b>V</b>	Volumen de preparación



## GLOSARIO

<b>Absorbancia</b>	Medida de la cantidad de luz que absorbe una muestra y que es proporcional a su concentración.
<b>Analito</b>	Especie que se quiere determinar en el análisis.
<b>ASTM</b>	Abreviatura de Sociedad Americana para Pruebas y Materiales ( <i>American Society for Testing and Materials</i> ), la cual es una organización de normas internacionales para una amplia gama de materiales, productos y servicios.
<b>AOAC International</b>	Institución científica que diseña métodos para mejorar la confianza de resultados de análisis químicos y microbiológicos.
<b>Calibración</b>	Conjunto de operaciones que permiten establecer la relación existente entre mediciones de un instrumento y los valores obtenidos mediante un patrón de referencia.
<b>Concentración</b>	Medida de la cantidad de analito en proporción a la muestra analizada.

<b>Concentración característica</b>	Concentración de un elemento que se hace necesaria para producir una señal o ruido equivalente a 1,0 % de absorción o 0,0044 unidades de absorbancia.
<b>CONOSTAN®</b>	División de la empresa SCP SCIENCE, que se encarga de la comercialización mundial de estándares de elementos en combustibles y productos de espectrometría relacionados. Actualmente es la única fuente de estándares organometálicos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología.
<b>Espectrómetro</b>	Dispositivo que realiza análisis de espectros de luz en llama para la caracterización de elementos químicos.
<b>Espectrometría de absorción atómica</b>	Método instrumental que permite la cuantificación de elementos a partir de la medida de la absorbancia en una longitud de onda característica.
<b>Exactitud</b>	Grado de concordancia entre el valor verdadero y el valor determinado.
<b>Implementación</b>	Puesta en marcha de una metodología de trabajo que permita la determinación del analito problema.
<b>Límite de detección</b>	Concentración mínima del analito que se puede detectar, pero que no es cuantificable para el análisis.

<b>Límite de cuantificación</b>	Concentración mínima del analito que puede ser cuantificada por un instrumento en condiciones específicas.
<b>Linealidad</b>	Capacidad de un método analítico de generar resultados directamente proporcionales a la concentración del analito, en un rango de prueba.
<b>Longitud de onda</b>	Es la distancia que recorre una perturbación periódica que se propaga por medio de una onda, en este caso de radiación electromagnética.
<b>Método desarrollado por el laboratorio</b>	Método analítico desarrollado por el propio laboratorio pero que no se encuentra normalizado.
<b>Método normalizado</b>	Método analítico desarrollado por una institución u organismo de normalización reconocido, cuyos estándares son aceptados internacionalmente.
<b>Muestra</b>	Material para el análisis al que se desea cuantificar el contenido de un analito o una especie problema.
<b>Muestra blanco</b>	Muestra que es similar en matriz y estado físico a la muestra analizada, pero que no contiene el analito por determinar.
<b>Parámetros de desempeño</b>	Propiedades o características cuantificables de un método que indica su calidad.

<b>Precisión</b>	Grado de concordancia entre una serie de ensayos o análisis repetidos, utilizando una muestra homogénea, en condiciones establecidas.
<b>Rango</b>	Intervalo entre el valor máximo y mínimo de la concentración del analito, en donde se ha determinado una adecuada precisión, exactitud y linealidad.
<b>Repetibilidad</b>	Grado de concordancia entre repeticiones sucesivas de una misma muestra realizadas en mismas condiciones de medición.
<b>Reproducibilidad</b>	Grado de concordancia entre mediciones de una misma muestra realizadas en diferentes condiciones de medición.
<b>Slit</b>	Ancho de la rendija del espectrómetro que permite el paso de luz desde la fuente hacia el detector.
<b>Valores de comprobación</b>	Valores de absorbancia y concentración que permiten la configuración del espectrómetro para un elemento en particular.
<b>Verificación</b>	Confirmación mediante la aportación de pruebas objetivas que se han cumplido con los requisitos de calidad especificados.

## RESUMEN

El presente estudio consistió en la implementación y verificación del método ASTM D3831 para la determinación del contenido de manganeso en gasolina mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica.

El proceso experimental se inició adecuando las condiciones de operación de un espectrómetro Perkin Elmer modelo 3110, para el trazado de las curvas de calibración: de 0 – 4 mg/L, para concentraciones bajas, y de 0 – 40 mg/L, para concentraciones altas. Estas fueron preparadas a partir de un estándar organometálico de manganeso marca CONOSTAN®.

Posteriormente, se cuantificó la concentración de la solución blanco, mezcla de metil isobutil cetona y una solución bromo – ciclohexano, para determinar el límite de detección y cuantificación en el equipo.

La verificación del método se realizó utilizando tres muestras de gasolina fortificada para evaluar los parámetros de recuperación, sesgo, repetibilidad y reproducibilidad.

Se determinó que el método en el equipo fue lineal en el rango de 0 – 40 mg/L ( $R=0,9996$ ). Asimismo, los límites de detección y cuantificación fueron de 0,08 y 0,26 mg Mn/L respectivamente.

Para las muestras fortificadas, la recuperación estuvo en el rango de 85,12 – 107,81 % y las concentraciones experimentales tuvieron un sesgo no significativo, con las que se obtuvo una exactitud aceptable. También se verificó

que las desviaciones estándar de las concentraciones de manganeso experimentales fueron menores a las desviaciones estándar del método ASTM D3831. Al evaluar los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad, se obtuvo una precisión aceptable. Por tanto, la implementación del método ASTM D3831 fue adecuada para la determinación de manganeso en gasolina en las condiciones establecidas.

## **OBJETIVOS**

### **General**

Implementar y verificar el método ASTM D3831 para la determinación del contenido total de manganeso en gasolina superior y regular utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica.

### **Específicos**

1. Determinar la linealidad de la medición del espectrómetro de absorción atómica.
2. Determinar el límite de detección y límite de cuantificación en el espectrómetro de absorción atómica.
3. Determinar la exactitud del método mediante recuperación y sesgo.
4. Determinar la precisión del método mediante repetibilidad y reproducibilidad.





# HIPÓTESIS

## Hipótesis científica

Es posible la implementación del método ASTM D3831 para la determinación del contenido de manganeso en gasolina, en laboratorios de control de calidad de combustibles.

## Hipótesis estadísticas

### Hipótesis nulas

- $(H_0)_1$ : no existe una correlación lineal significativa entre los valores de absorbancia y la concentración de manganeso de las soluciones estándar.
- $(H_0)_2$ : no existe una diferencia significativa entre el porcentaje de recuperación experimental con respecto al cien por ciento de recuperación esperada.
- $(H_0)_3$ : no existe una diferencia significativa entre las lecturas de concentración y la concentración esperada.
- $(H_0)_4$ : la determinación de la concentración de manganeso en gasolina no es repetible utilizando el método ASTM D3831.
- $(H_0)_5$ : la determinación de la concentración de manganeso en gasolina no es reproducible utilizando el método ASTM D3831.

## Hipótesis alternativas

- $(H_i)_1$ : existe una correlación lineal significativa entre los valores de absorbancia y la concentración de manganeso de las soluciones estándar.
- $(H_i)_2$ : existe una diferencia significativa entre el porcentaje de recuperación experimental con respecto al cien por ciento de recuperación esperada.
- $(H_i)_3$ : existe una diferencia significativa entre las lecturas de concentración y la concentración esperada.
- $(H_i)_4$ : la determinación de la concentración de manganeso en gasolina es repetible utilizando el método ASTM D3831.
- $(H_i)_5$ : la determinación de la concentración de manganeso en gasolina es reproducible utilizando el método ASTM D3831.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha prestado una mayor atención al uso de aditivos organometálicos de manganeso en la gasolina. Esto se debe a que tras la combustión se generan óxidos de manganeso que pueden obstaculizar los sistemas de escape de algunos automotores dañando componentes como las bujías, sensores de oxígeno y catalizadores. De igual manera, los óxidos emitidos a la atmósfera en concentraciones de 5 µg Mn/L, pueden conducir a envenenamiento por manganeso y lesiones severas en riñones, hígado, pulmones y sistema nervioso central.<sup>1</sup>

Por ello el 19 de noviembre de 2015, el Ministerio de Energía y Minas de Guatemala expuso la norma de aditivos en base a manganeso, en la gasolina regular y superior, con el fin de proteger la vida y el medio ambiente. La entrada en vigor de esta nueva medida supuso la aplicación de un nuevo control de calidad para la determinación de manganeso en gasolina utilizando el método ASTM D3831.

De acuerdo con la Oficina de Acreditación Guatemalteca, los métodos normalizados no deben someterse a un proceso de validación general, pero deben ser verificados acorde con las especificaciones para los que fueron creados. Esto con el fin de evaluar si el laboratorio en donde fueron implementados puede ejecutarlos correctamente.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> RAHMANI, Mashaallah & KAYKHALI, Massoud. *Determination of methylcyclopentadienyl-manganese tricarbonyl in gasoline and water via ionic-liquid headspace single drop microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry*. p. 413.

<sup>2</sup> Oficina de Acreditación Guatemalteca. OGA-GEC-016. *Política de selección y validación de métodos de ensayo*. p. 20.

Por lo que este estudio se orientó en la verificación del método ATSM D3831 para la obtención de resultados precisos y confiables en la determinación del contenido de manganeso en gasolinas por espectrometría de absorción atómica.

Esto permitirá fiscalizar la gasolina que se comercializa en Guatemala y evaluar si se manejan los niveles mínimos de manganeso en cumplimiento con lo establecido en la ley nacional. Ofreciendo a los guatemaltecos gasolina de la más alta calidad y mejorando el aire que respiramos.

## 1. ANTECEDENTES

En Guatemala, la determinación de compuestos metálicos en gasolina utilizando la espectrometría de absorción atómica ha sido de poca relevancia debido a que la dicha técnica es utilizada en su mayoría en las industrias de minería, alimentos y salud. Por consiguiente, algunos estudios sobre la implementación de métodos normalizados y la caracterización de compuestos metálicos en gasolina por espectrometría de absorción atómica se exponen a continuación:

En la Universidad Central del Ecuador se realizó el estudio titulado: *Sustitución del Solvente de Dilución Queroseno por n-Decano para determinar hierro, plomo, manganeso en gasolinas por Espectrometría-ICP*. El objetivo del estudio fue la determinación de trazas metálicas en gasolina mediante espectrometría de plasma inductivamente acoplado. Asimismo, se expone que el contenido de manganeso en gasolina superior y regular puede ser cuantificado por medio de los métodos ASTM D5185 y ASTM D3831.<sup>3</sup>

La revista científica *energy&fuels* publicó el estudio titulado: *Direct Determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, and Zn in Ethanol Fuel by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*. El objetivo del estudio fue el análisis directo de muestras de etanol utilizando estándares inorgánicos para calibración y determinación secuencial de elementos múltiples, por medio de espectrometría de absorción atómica de fuente de vacío de alta

---

<sup>3</sup> ORTEGA, Marjorie. *Sustitución del solvente de dilución queroseno por n-decano para determinar hierro, plomo, manganeso en gasolinas por espectrometría-ICP*. p. 5 - 7.

resolución. Experimentalmente se determinó que para componentes de Mn el rango de recuperación se encuentra entre valores del 97 – 105 %.<sup>4</sup>

En la Universidad de San Carlos de Guatemala se realizó el estudio titulado: *Implementación y verificación del método ASTM D 5453 para la determinación de azufre en diésel por fluorescencia ultravioleta en un laboratorio de control de calidad de combustibles*. El estudio determinó los parámetros de control y manejo de un analizador de azufre marca Antek 9000 para muestras de aceite combustible diésel. El procedimiento de verificación se realizó de acuerdo con los parámetros de rendimiento para métodos cuantitativos normalizados: linealidad, límite de cuantificación, límite de detección, precisión de acuerdo con repetibilidad y reproducibilidad, y exactitud de acuerdo con recuperación y sesgo.<sup>5</sup>

En la Universidad de Sistan y Baluchestan se realizó el estudio titulado: *Determination of methylcyclopentadienyl-manganese tricarbonyl in gasoline and water via ionic-liquid headspace single drop microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry*. La investigación tenía como objetivo presentar la técnica de preconcentración rápida y libre de solventes de microextracción de gota única, para la determinación de metilciclopentadienil tricarbonylo de manganeso (MMT) en muestras de agua y gasolina, así como su cuantificación mediante espectrometría de absorción atómica electrotérmica. Se determinó que el método es capaz de cuantificar el contenido de manganeso como MMT en

---

<sup>4</sup> LEITE, Clarice, y otros. *Direct determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, and Zn in ethanol fuel by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry*. p. 7358.

<sup>5</sup> PÉREZ, Max. *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*. p. 25 - 26.

concentraciones de hasta 10 ng/L y la recuperación relativa de muestras de gasolina estuvieron en el rango de 81,2 – 101 %.<sup>6</sup>

En la Pontifica Universidad Católica de Río de Janeiro se realizó el estudio denominado: *Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando*. El objetivo del estudio fue evaluar procedimientos para la determinación de trazas de metales en petróleo y sus derivados por espectrometría de absorción atómica. Para muestras de diésel, gasolina y nafta se desarrollaron procedimientos para la determinación de manganeso por microemulsión con propan-1-ol y ácido nítrico.

Se determinó que la mínima concentración de manganeso medible fue de 0,5 mg/L, y la recuperación de las muestras estuvo en el rango de 98 – 107 % para un ciclo de determinación de tres minutos. La precisión se evaluó por medio del método de análisis ASTM D3831-90.<sup>7</sup>

La revista Analytical Chemistry publicó el estudio denominado: *Speciation of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl by High-Performance Liquid Chromatography-Diode Laser Atomic Absorption Spectrometry*. El objetivo del estudio fue la especiación de compuestos en base a manganeso mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPCL) y por espectrometría de absorción atómica con láser de diodo (DLAAS), utilizando MMT y sus derivados. Se determinó que por el método de DLAAS fue posible la cuantificación desde concentraciones de 1 mg/L de manganeso.

---

<sup>6</sup> RAHMANI, Mashaallah & KAYKHALI, Massoud. *Determination of methylcyclopentadienyl-manganese tricarbonyl in gasoline and water via ionic-liquid headspace single drop microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry*. p. 413 - 418.

<sup>7</sup> BRANDÃO, Geisamanda. *Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GF AAS*. p. 80 - 81.

También se demostró que las muestras deben almacenarse lejos de la luz del sol, y solo pueden exponerse a esta durante los procedimientos de introducción en el equipo.<sup>8</sup>

---

<sup>8</sup> BUTCHER, David, y otros. *Speciation of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl by high-performance liquid spectrometry*. p. 5379.



## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. La gasolina

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos líquidos volátiles comúnmente utilizada como combustible para motores de combustión interna. Por su gran cantidad de aplicaciones y su impacto en la economía mundial ha sido catalogada como el combustible que mueve al mundo.<sup>9</sup>

Figura 1. **La gasolina**



Fuente: GOODYEAR. *Coches diésel y gasolina*. <http://kilometrosquecuentan.com/diesel-o-gasolina/>. Consulta: 15 de noviembre de 2019.

En la actualidad la gasolina se puede obtener de diferentes maneras, pero el proceso de craqueo o destilación en las refinerías de petróleo sigue siendo el método más utilizado. Este proceso involucra el fraccionamiento de petróleo crudo en componentes de menor peso molecular los cuales son separados por medio de su punto ebullición; la fracción más ligera es utilizada para la formulación de gasolina, diésel, gas natural, plástico y pintura.

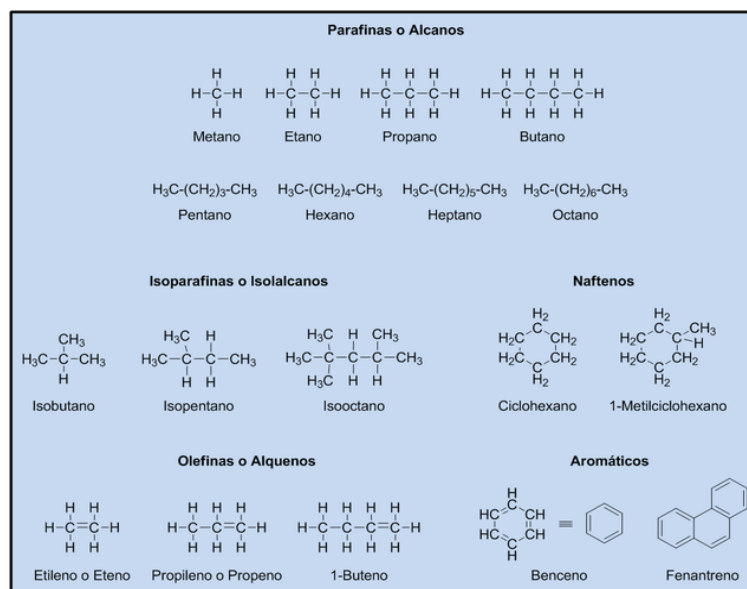
---

<sup>9</sup> SCHIFTER, Isaac y LÓPEZ, Esteban. *Usos y abusos de la gasolina*. p. 25.

### 2.1.1. La composición de la gasolina

La gasolina está conformada por cadenas de hidrocarburos que van desde cuatro hasta once carbonos. Su formulación es una mezcla que contiene compuestos como parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y eventualmente compuestos oxigenados y aditivos. Los hidrocarburos que se encuentren en mayor proporción son los que darán a la gasolina sus características correspondientes.<sup>10</sup>

Figura 2. Hidrocarburos según su estructura y número de carbonos



Fuente: LLABRÉS, Pedro. *¿Qué es la gasolina?*. <https://hueleaquimica.wordpress.com/2016/10/25/que-es-la-gasolina/>. Consulta: 16 de noviembre de 2019.

<sup>10</sup> ENCALADA, Franklin y ÑAUTA, Pablo. *Incidencia del tipo de gasolinas, aditivos y equipos optimizadores de combustible comercializados en la ciudad de cuenca, sobre las emisiones contaminantes emitidas al aire*. p. 12.

#### **2.1.1.1. Parafinas**

Se les conoce comúnmente como alcanos. Son cadenas de hidrocarburos con enlaces simples y estructuras moleculares que corresponden a  $C_nH_{2n+2}$ . Si un alcano tiene ramificaciones, ósea es un isómero, entonces se denominará isoalcano o isoparafina.

#### **2.1.1.2. Olefinas**

Se les conoce comúnmente como alquenos. Son cadenas de hidrocarburos que tienen un único enlace doble, con estructuras moleculares que corresponden a  $C_nH_{2n}$ .

#### **2.1.1.3. Naftenos**

Son hidrocarburos formados por uno o más anillos de hidrocarburos parafínicos, son también llamados ciclo - parafinas. Su estructura molecular es la misma que las olefinas,  $C_nH_{2n}$ .

#### **2.1.1.4. Aromáticos**

Son hidrocarburos insaturados en forma de anillo que presentan enlaces dobles. Su estructura molecular corresponde a  $C_nH_{2n-6}$ , siendo el benceno el más representativo de este tipo.

### **2.1.2. Índice de octano**

El octanaje es la medida de la resistencia de un combustible a la detonación. Se obtiene por comparación con los parámetros de referencia del n-heptano que

representa una alta detonación, octano igual a 0, e iso-octano que representa una gran resistencia a la detonación, octano igual a 100. Este parámetro es muy importante porque permite determinar la eficiencia en los motores.

El número de octano puede medirse de dos formas: el RON (*Research Octane Number*) y el MON (*Motor Octane Number*). Ambos métodos son evaluados para un mismo motor, pero en condiciones de operación diferentes. El RON mide el comportamiento de la gasolina en un motor de referencia conducido a baja velocidad; si este valor es muy bajo, ocurrirán detonaciones al apagar el motor. El MON mide el comportamiento de la gasolina en un motor conducido a alta velocidad o en condiciones extremas donde se requiera una mayor potencia. El índice o número octano es el promedio de los valores de RON y MON.

Si el combustible no tiene un índice de octano adecuado, se puede producir una combustión demasiado violenta o autoignición en el motor que puede dañar irreparablemente sus partes mecánicas.

### **2.1.3. Componentes reguladores del octanaje**

Estos componentes son aditivos que se agregan a la gasolina con el fin de elevar su índice de octano, lo que permite mejorar el desempeño en los motores de vehículos. Entre los más utilizados podemos mencionar los de base de plomo y manganeso, aunque en la actualidad se ha optado por la utilización de compuestos oxigenados que son menos dañinos para el medio ambiente.

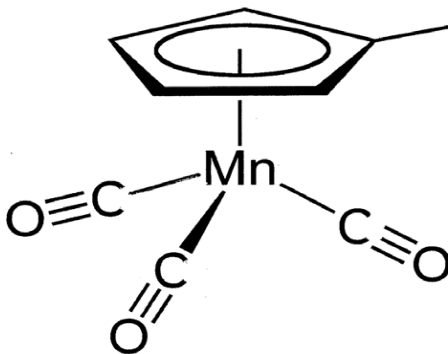
### 2.1.3.1. Tetraetilo de plomo (TEL)

El TEL es una sustancia compuesta por una parte orgánica, cuatro grupos etilo y una metálica. Entre sus requerimientos, se puede decir que es el aditivo óptimo para la regulación del octanaje debido a que permite la obtención de índices mayores a los suscitados por el iso-octano. La problemática de su utilización radica en que es nocivo para el medio ambiente, por lo que muchos productores han regulado su uso o lo han eliminado en la formulación de la gasolina.<sup>11</sup>

### 2.1.3.2. Metilciclopentadienil tricarbonilo manganeso

Conocido como MMT, es compuesto organometálico utilizado como aditivo antidetonante y regulador de octanaje en gasolina. Su estructura consiste en un átomo de manganeso encerrado entre tres grupos carbonilos y un metilciclopentadieno. Generalmente de color amarillo a naranja, insoluble en agua, pero soluble en hidrocarburos y algunos compuestos orgánicos.<sup>12</sup>

Figura 3. **Molécula de metilciclopentadienil tricarbonilo de manganeso**



Fuente: *Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl*. [https://en.wikipedia.org/wiki/Methylcyclopentadienyl\\_manganese\\_tricarbonyl](https://en.wikipedia.org/wiki/Methylcyclopentadienyl_manganese_tricarbonyl). Consulta: 07 de diciembre de 2019.

<sup>11</sup> SCHIFTER, Isaac Y LÓPEZ, Esteban. *Usos y abusos de la gasolina*. p. 33 .

<sup>12</sup> GÓRSKI, Wiesław. *MMT – dodatek przeciwstukowy do benzyny silnikowej*. p. 216.

Tabla I. **Propiedades fisicoquímicas del MMT**

<b>Parámetro</b>	<b>Unidades</b>	<b>Propiedades</b>
Masa molar	[g/mol]	218,09
Densidad (a 25°C)	[g/mL]	1,38
Punto de ebullición	[°C]	232 – 233
Temperatura de ignición	[°C]	96 – 110
Temperatura de congelación	[°C]	-1,0 – 2,5
Índice de refracción	-	1,584
Densidad de vapor relativa al aire	-	>1

Fuente: GÓRSKI, Wiesław. *MMT – dodatek przeciwstukowy do benzyny silnikowej*, p. 217.

El MMT fue desarrollado entre 1953 y 1958 por la empresa Afton Chemical Corporation, anteriormente conocida como Ethyl Corporation. Surgió como un sustituto del tetraetilo de plomo, aunque ha sido utilizado en algunos países en combinación con este. Estudios han demostrado que su utilización acarrea algunos problemas tales como, reducción de la potencia del motor, alto consumo de combustible y bajo rendimiento en el sistema de control de emisiones.

### **2.1.3.3. Compuestos oxigenados**

Son compuestos orgánicos, generalmente éteres y alcoholes, que se emplean para oxigenar la gasolina y mejorar sus características. A diferencia de los aditivos metálicos no dejan depósitos remanentes en el motor. Entre los más utilizados podemos mencionar el etanol y el metil terbutil éter (MTBE).<sup>13</sup>

<sup>13</sup> CASTILLO, Patricia. *Estudio de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diésel mexicanos con etanol al 10 % y 15 % en volumen*. p. 21.

#### **2.1.4. Especificaciones de la gasolina guatemalteca**

Aunque la gasolina como producto a nivel mundial tiene una misma composición, cada país es encargado de definir las especificaciones de calidad que considere pertinentes para su importación, producción y comercialización dentro de su territorio. En Guatemala, se encuentran definidas en la nómina de productos petroleros con sus respectivas denominaciones, características y especificaciones de calidad y también en el reglamento técnico centroamericano.

##### **2.1.4.1. Gasolina regular**

“Gasolina que entre otras características el número de Octanos por el Método Pesquisa (RON) es 88 como mínimo y además no contiene plomo como aditivo para aumentar esta propiedad...”<sup>14</sup> En el mercado se encuentra como la gasolina de más bajo costo, pero que cuenta con los requerimientos mínimos para su buen desempeño en los vehículos.

##### **2.1.4.2. Gasolina superior**

“Gasolina que entre otras características el número de Octanos por el Método Pesquisa (RON) es 95 como mínimo y además no contiene plomo como aditivo para aumentar esta propiedad...”<sup>15</sup> A diferencia de la gasolina regular, la superior tiene un mayor índice de octanaje que puede deberse a la adición de mejores reguladores de octanaje y aditivos de limpieza del motor.

---

<sup>14</sup> Reglamento Técnico Centroamericano. *RTCA 75.01.20:19. Productos de Petróleo. Gasolina Superior. Especificaciones.* p. 3.

<sup>15</sup> *Ibíd.*

Tabla II. **Requerimientos de octano y manganeso en gasolina**

<b>Característica</b>	<b>Unidades</b>	<b>Gasolina regular</b>	<b>Gasolina superior</b>
RON	-	88,0 mín	95,0 mín
(RON+MON) /2	-	83,0 mín	89,0 mín
Contenido de manganeso	mg/L	2,5 máx	2,5 máx

Fuente: Ministerio de Energía y Minas de Guatemala. *Acuerdo Gubernativo 364-2019. Nómina de productos petroleros con sus respectivas denominaciones, características y especificaciones de calidad.* p. 5 - 7.

## **2.2. Métodos analíticos**

Los métodos analíticos, enfocados en la química, son aquellos que permiten la determinación de la composición química de la materia utilizando los enfoques cualitativos y cuantitativos. Estos se clasifican en métodos clásicos (simples y convencionales) y métodos instrumentales (sofisticados).

### **2.2.1. Métodos clásicos**

En los inicios de la química convencional, los procedimientos separación e identificación de componentes de interés se realizaban por medio de métodos manuales. La aplicación del análisis cualitativo estaba enfocada en la determinación de características por medio de sus propiedades físicas convencionales, como el color, olor, temperatura de ebullición, y otros. Mientras que el análisis cuantitativo era determinado mediante medidas gravimétricas o volumétricas.<sup>16</sup>

---

<sup>16</sup> SKOOG, Douglas, HOLLER, F. James Y NIEMAN, Timothy. *Principios de análisis instrumental.* p. 1.



Los métodos clásicos aún son utilizados en diversas aplicaciones químicas, pero han sido desplazados por la implementación de los métodos instrumentales.

### 2.2.2. Métodos instrumentales

Debido al creciente avance de la tecnología, los científicos comenzaron a utilizar diferentes fenómenos para caracterizar sustancias. En el análisis cualitativo comenzó a realizarse la medición de propiedades físicas más complejas, tales como, la conductividad, absorción de luz, fluorescencia, entre otros. En el análisis cuantitativo la implementación de técnicas cromatográficas y electroforéticas desplazaron completamente a los métodos clásicos. Así pues, un método instrumental de análisis se puede representar como un conjunto de métodos modernos para la separación y determinación de especies químicas.

Figura 4. **Métodos instrumentales de acuerdo con sus propiedades**

Propiedades	Métodos instrumentales
Emisión de la radiación	Espectroscopia de emisión (rayos X, UV, visible, de electrones, Auger); fluorescencia, fosforescencia y luminiscencia (rayos X, UV y visible)
Absorción de la radiación	Espectrofotometría y fotometría (rayos X, UV, visible, IR); espectroscopia fotoacústica; resonancia magnética nuclear y espectroscopia de resonancia de espín electrónico
Dispersión de la radiación	Turbidimetría; nefelometría, espectroscopia Raman
Refracción de la radiación	Refractometría; interferometría
Difracción de la radiación	Métodos de difracción de rayos X y de electrones
Rotación de la radiación	Polarimetría; dispersión rotatoria óptica; dicroísmo circular
Potencial eléctrico	Potenciometría; cronopotenciometría
Carga eléctrica	Culombimetría
Corriente eléctrica	Polarografía; amperometría
Resistencia eléctrica	Conductimetría
Masa	Gravimetría (microbalanza de cristal de cuarzo)
Razón masa a carga	Espectrometría de masas
Velocidad de reacción	Métodos cinéticos
Propiedades térmicas	Gravimetría y volumetría térmica; calorimetría de barrido diferencial; análisis térmico diferencial; métodos de conductividad térmica
Radiactividad	Métodos de activación y de dilución isotópica

Fuente: SKOOG, Douglas, HOLLER, F. James, & NIEMAN, Timothy. *Principios de análisis instrumental*. p. 2.

### **2.2.3. Instrumentos para el análisis**

Son dispositivos que relacionan las propiedades físicas y químicas de una muestra por analizar convirtiéndola en información que pueda ser interpretada por el ser humano. En este estudio nos centraremos en los equipos de espectrometría de absorción atómica.

## **2.3. Espectrometría de absorción atómica (AA)**

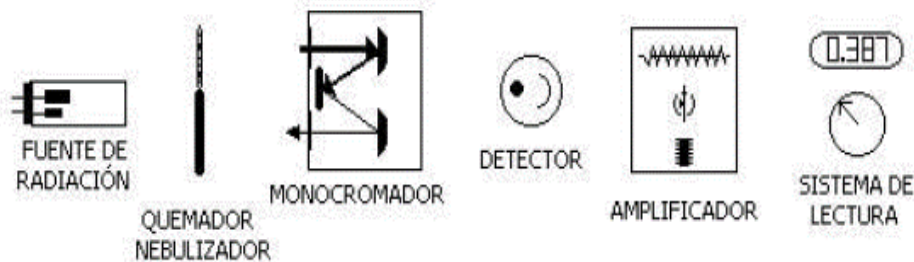
La espectrometría de absorción atómica es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un analito o especie por medio de la absorción de radiación en una longitud de onda determinada. Debido a su bajo costo y versatilidad de elementos, es una de las principales técnicas para determinar metales y metaloides en diferentes matrices.

### **2.3.1. Componentes de un espectrómetro de absorción atómica**

- Una fuente de radiación de emisión específica.
- Un nebulizador, que permita la atomización de la muestra por aspiración.
- Un quemador, que favorezca la formación de átomos de la muestra por efecto de la temperatura alcanzada por la combustión.
- Un sistema óptico que permita la separación de la longitud de onda de interés.
- Un detector o transductor, que permita transformar las señales electromagnéticas en señales eléctricas para su cuantificación.
- Un amplificador o sistema electrónico, que facilite la amplificación de señal eléctrica recibida.

- Un sistema de lectura, que permita la interpretación del usuario de las lecturas realizadas.

Figura 5. **Simbología y secuencia de los componentes de un espectrómetro de absorción atómica**



Fuente: ANTUÑA, Ismael. *Espectrometría de absorción atómica*. <https://www.monografias.com/trabajos53/impacto/ambiental-mercurio/impacto-ambiental-mercurio2.shtml>. Consulta: 4 de diciembre de 2019.

### 2.3.2. Funcionamiento del equipo de absorción atómica

Su funcionamiento consiste en aspirar una muestra líquida a través de un tubo capilar para conducirla hacia un nebulizador; este último se encarga de atomizar la muestra, transformándola en un rocío de pequeñas gotas de líquido. Las gotas se llevan hacia una flama en un quemador, en donde una serie de eventos la transforman en átomos. Los átomos formados absorben la radiación emitida por una lámpara y la cantidad de radiación absorbida es cuantificada en función de su concentración.

### 2.3.3. Fuentes de radiación

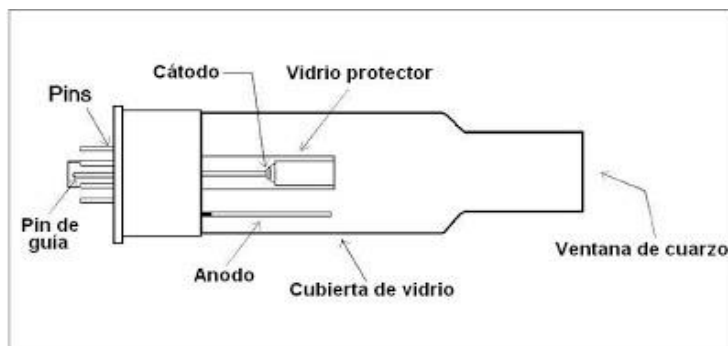
De acuerdo con Alan Walsh, los átomos de un elemento son capaces de absorber o emitir radiación de una misma forma en una longitud de onda

específica. Mismos átomos de un elemento absorberán radiación al ser excitados y emitirán una misma señal en el proceso inverso. Esto nos dice que para la identificación de un elemento en concreto solo será posible si la radiación emitida de este es captada por un elemento de su misma naturaleza. Por ejemplo, una muestra con contenido de manganeso podrá ser medido en el equipo solo si en la flama se encuentran átomos de manganeso que absorban la radiación de la muestra.

### 2.3.3.1. Lámpara de cátodo hueco

Esta lámpara es uno de los tipos de fuentes de radiación más utilizados en los equipos de absorción atómica. Consiste en un cilindro de vidrio con un gas inerte sellado al vacío, generalmente argón, y con dos filamentos que hacen la función de ánodo y cátodo (electrodos).

Figura 6. **Componentes de lámparas de cátodo hueco para espectrometría de absorción atómica**



Fuente: ALVA, Hernan. *Lámparas de cátodo hueco y de descarga*. <http://absorcion-atmica.blogspot.com/2011/02/lamparas-de-catodo-hueco-y-de-descarga.html>. Consulta: 19 de noviembre de 2019.

Los electrodos tienen la función de generar una corriente eléctrica que energiza las moléculas del gas inerte ionizándolas. El gas es atraído al cátodo, y al chocar con este desprende átomos del metal. La interacción de los átomos producidos con las moléculas de argón y sus iones procede a su emisión generando un haz de radiación concentrado en la flama. El resultado final es entonces un espectro característico que se encuentra en función del material del que está hecho el cátodo de la lámpara.

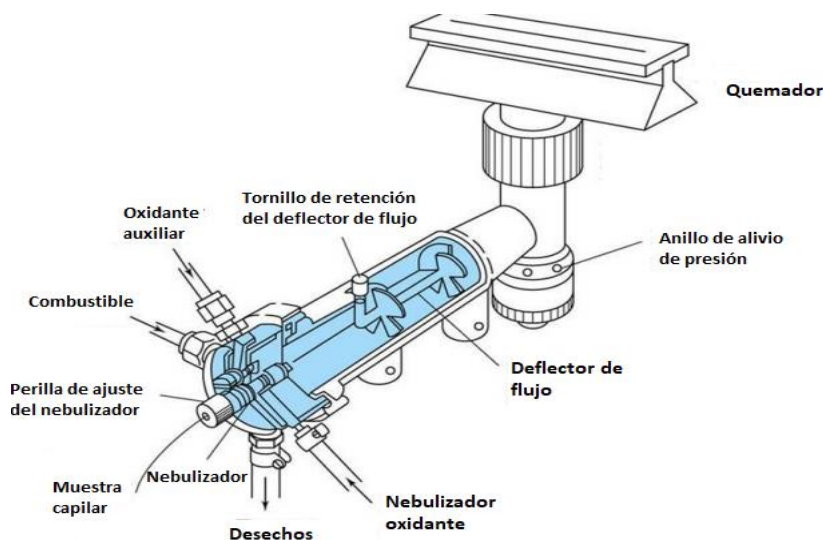
#### **2.3.4. Sistema nebulizador – quemador**

Los sistemas que incorporan un nebulizador y un quemador son los más utilizados en los equipos de AA. El nebulizador permite la absorción de una muestra de solución acuosa dirigiéndola hacia la flama del quemador, y que por una serie de eventos la transforma en sus átomos respectivos.

El funcionamiento del nebulizador se encuentra ligado al efecto Venturi, en el cual un oxidante (en nuestro caso aire) es introducido en un tubo de manera que genere vacío produciendo la succión de la muestra. Este mismo efecto es el que permite la formación de los átomos compilados en pequeñas gotas. Una línea de purga permite desechar aquellas gotas que no son lo suficientemente pequeñas y que por su tamaño condensan en el sistema.

En el quemador se forma una flama a partir de una alguna mezcla de oxidante/combustible (oxígeno – acetileno y óxido nitroso – acetileno) en el que su combustión facilite la vaporización de la muestra por analizar. Esto genera la formación de sales del metal que son descompuestas y reducidas en sólidos por efecto de las altas temperaturas. Posteriormente, el metal se sublima y se obtiene un vapor atómico que es capaz de absorber radiación en una longitud de onda específica.

Figura 7. Diagrama de un sistema nebulizador – quemador



Fuente: GÓMEZ, Diego. *Validación de la metodología por el método estándar 3111 - Absorción atómica para el análisis de metales pesados en muestras de aguas y aguas residuales*. p.11.

### 2.3.5. Sistema óptico

Su función consiste en la selección de una misma línea de espectro de emisión para su aislamiento de las demás. Este efecto se produce por medio de un prisma o monocromador, que permite la selección de la emisión en longitud de onda para su posterior medición en una misma línea analítica. El monocromador también tiene la función de reducir el flujo de luz que llega al deflector.

### 2.3.6. Sistema detector, amplificador y de lectura

Un sistema detector es un sensor que es capaz de generar una señal eléctrica en respuesta a una interacción de luz o radiación electromagnética.

Deben tener una alta sensibilidad, una elevada relación señal/ruido y una buena respuesta a diferentes intervalos de longitud onda.<sup>17</sup>

La capacidad de respuesta de un sistema detector puede ser mejorada por medio de un sistema amplificador; este permite la obtención de resultados más precisos y sensibles, de manera electrónica. Esta información es procesada por los sistemas de lectura, que pueden ser análogos o digitales, para la obtención de datos que el analista pueda interpretar.

### **2.3.7. Calibración del instrumento**

La calibración del instrumento se realiza para establecer las condiciones de operatividad del equipo que permitan la obtención de resultados que sean precisos y confiables.

#### **2.3.7.1. Corrección de curvas de calibración**

Las mediciones realizadas por absorción atómica se fundamentan principalmente en la Ley de Beer. Esta establece que la concentración es directamente proporcional a la absorbancia.<sup>18</sup> Pero se conoce por experiencia que, para la mayoría de los elementos analizados, esta tendencia suele desviarse a concentraciones muy altas, generando curvas no lineales. Algunas de las razones de esto, se deben a efectos tales como; luz perdida, la no homogeneidad de la temperatura o la mala absorción en el equipo.

---

<sup>17</sup> GÓMEZ, Diego. *Validación de la metodología por el método estándar 3111a - Absorción atómica para el análisis de metales pesados en muestras de aguas y aguas residuales*. p. 13.

<sup>18</sup> The Perkin-Elmer Corporation. *Analytical methods for atomic absorption spectroscopy*. p. 16 - 17.

La manera más común de corroborar el comportamiento lineal en el equipo se realiza trazando una curva de absorbancia frente a concentración para la obtención de lecturas precisas. Si las muestras analizadas se encuentran fuera de rango se pueden diluir para que caigan dentro del rango lineal.

En la actualidad la mayoría de los instrumentos de absorción atómica incorporan un sistema automático de corrección de curvas que permiten calibrar y calcular las concentraciones utilizando datos de absorbancia de curvas lineales y no lineales. Esto facilita las mediciones y permite obtener resultados más precisos.

#### **2.3.7.2. Concentración característica**

En absorción atómica, se le conoce a la concentración característica como la concentración de un elemento necesario para producir una señal/ruido equivalente al 1 % o a 0,0044 unidades de absorbancia.<sup>19</sup> La concentración característica se determina en función de cada elemento y a diferentes longitudes de onda.

Conocer la concentración característica permitirá predecir el rango de absorbancia que se utilizará para un rango de concentración conocido del elemento de interés.

#### **2.3.8. Interferencias en espectrometría de absorción atómica**

En los métodos de espectrometría de absorción atómica se pueden presentar dos interferencias: espectrales y químicas. La primera ocurre cuando

---

<sup>19</sup> The Perkin-Elmer Corporation. *Analytical methods for atomic absorption spectroscopy*. p. 23.



la emisión o radiación de un interferente es similar a la del analito, lo que imposibilita su medición en el monocromador. Destacan el traslape de líneas atómicas, interferencia por dispersión de partículas e interferencia por traslape de bandas moleculares. La segunda se produce como consecuencia de distintos fenómenos químicos que pueden ocurrir durante la atomización y que pueden alterar el proceso de absorción de la muestra; destacan interferencia por ionización, por propiedades físicas y volatilización del soluto.

## **2.4. Evolución de métodos nuevos en laboratorios de análisis químico**

Todo nuevo método que se introduzca en un laboratorio de análisis químico debe contar con evidencia objetiva que remarque que ha sido adecuadamente validado o verificado. Esta información será recolectada por escrito y constará como prueba para su normalización y utilización en los laboratorios pertinentes.

### **2.4.1. Etapas preliminares**

En esta etapa se define el uso que se le darán a los resultados, generando las pautas para establecer los criterios de funcionamiento, límites y número de técnicas a elegir. Esto permitirá evaluar si el método cumplirá con los requerimientos para lo que fue previsto.

### **2.4.2. Validación y verificación**

La validación y verificación son procedimientos que se realizan con el fin de examinar un método en cumplimiento con su utilidad prevista. La elección entre uno y otro dependerá del tipo de método que se vaya a ejecutar.

#### **2.4.2.1. Validación**

Un procedimiento de validación consiste en la evaluación de los métodos utilizados con el fin de garantizar su buen funcionamiento en el entorno de trabajo, permitiendo la obtención de resultados válidos y coherentes con los objetivos evaluados.<sup>20</sup>

En general se establece que los laboratorios deben validar los métodos no normalizados y aquellos normalizados con modificaciones significativas. Un claro ejemplo de este último se observa cuando un método utilizado para medir azufre en diésel se utiliza en la medición de gasolina.

#### **2.4.2.2. Verificación**

Un procedimiento de verificación tiene como objetivo comprobar que el laboratorio domina un método de ensayo y cumple con los objetivos para los que fue previsto. A diferencia de la validación, la verificación consiste en un menor número de pasos necesarios para establecer la aplicabilidad de métodos de prueba.

#### **2.4.3. Parámetros de desempeño del método**

Los parámetros de desempeño deberán determinarse de acuerdo con el tipo de método que se utilizará. A continuación, se presentan los parámetros de conformidad con las necesidades de este estudio.

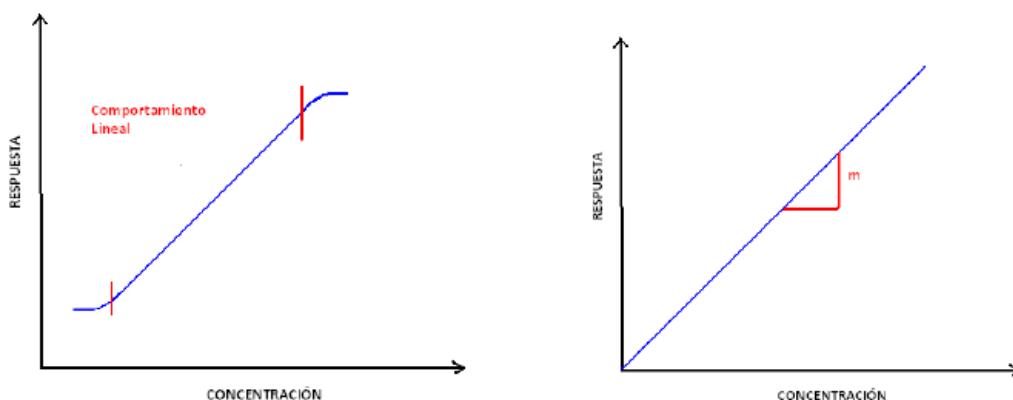
---

<sup>20</sup> Oficina de las Naciones Unidas contra la droga y el delito. *Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos*. p. 3.

### 2.4.3.1. Linealidad

Es la capacidad que tiene un método de análisis para generar resultados, en un rango específico, que sean proporcionales a la cantidad de analito. El método más sencillo para su determinación es que el expone los resultados en función de su concentración, esta curva se conoce como función respuesta y es utilizada para la realización de curvas de calibración.

Figura 8. Comportamientos típicos de linealidad



Fuente: Instituto de Salud Pública de Chile. *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos"*. p.28.

Frecuentemente se utilizan como criterios de linealidad el coeficiente de correlación de Pearson ( $R$ ) y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ). En ambos casos los valores de  $R$  y  $R^2$  oscilan entre 0 y 1, en donde un valor cercano a la unidad representa una alta linealidad.

### 2.4.3.2. Límite de detección

El límite es el valor mínimo que el equipo es capaz de detectar en las condiciones de trabajo.

La determinación del límite de detección depende del análisis de la muestra blanco matriz y la relación entre el ruido y la señal del equipo. Es un parámetro que se ve muy afectado por las condiciones de trabajo (temperatura, presión, pureza de reactivos) por lo que es indispensable que siempre sea verificado en la evaluación de métodos.

Una forma de calcular el límite de detección consiste en calcular el promedio de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco más tres veces la desviación estándar de la concentración del blanco.

#### **2.4.3.3. Límite de cuantificación**

El límite de cuantificación es la magnitud mínima que es posible determinar con exactitud en el equipo y ofrece una estimación precisa con una desviación estándar relativa generalmente entre el 10 % - 6 %. Al igual el límite de detección, se calcula a partir de la evaluación de material blanco matriz, y se identifica como el promedio de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco más diez veces la desviación estándar de la concentración del blanco.

#### **2.4.3.4. Recuperación**

La recuperación indica la cantidad de analito que dentro de nuestra muestra (enriquecida) ha permanecido sin cambio durante la experimentación, es una medida del rendimiento de un método analítico en cuanto a su proceso de extracción y a la cantidad de analito existente en la muestra original.

Tabla III. **Recuperación en función de la concentración del analito**

Analito, %	Fración de masa (C)	Unidad	CV <sub>r</sub> %
100	1	100%	98–102
10	10 <sup>-1</sup>	10%	
1	10 <sup>-2</sup>	1%	97–103
0.1	10 <sup>-3</sup>	0,1%	95–105
0.01	10 <sup>-4</sup>	100 ppm (mg/kg)	90-107
0.001	10 <sup>-5</sup>	10 ppm (mg/kg)	80-110
0.0001	10 <sup>-6</sup>	1 ppm (mg/kg)	
0.00001	10 <sup>-7</sup>	100 ppb (g/kg)	
0.000001	10 <sup>-8</sup>	10 ppb (g/kg)	60–115
0.0000001	10 <sup>-9</sup>	1 ppb (g/kg)	40–120

Fuente: AOAC International. *Official methods of analysis. Appendix F: Guidelines for standard method performance requirement.* p.9.

#### 2.4.3.5. Sesgo

El sesgo es la diferencia entre la cantidad esperada de analito en la muestra y el valor verdadero o experimental. El sesgo es el error sistemático total en contraposición al error aleatorio.

Los materiales de referencia certificados suelen ser las muestras de control ideales para determinar el sesgo, pero si no se tienen se pueden utilizar materiales de referencia no certificados, comerciales o preparados por laboratorio, siempre que sean lo más parecidos a la matriz problema.

### 2.4.3.6. Repetibilidad

Es la precisión en condiciones de repetibilidad, es decir, la variabilidad de los resultados que un analista o un laboratorio pueden obtener en las mismas condiciones de operatividad. Estas condiciones pueden incluir: una misma metodología, analista/observador, ubicación, equipo y condiciones de medición.

De manera cuantitativa, la repetibilidad puede expresarse en términos de desviación estándar, varianza, coeficiente de variación u otro afín a la dispersión de resultados.

Tabla IV. **Repetibilidad en función de la concentración del analito**

Analito, %	Fracción de masa (C)	Unidad	Cv <sub>r</sub> %
100	1	100 %	1,3
10	10 <sup>-1</sup>	10 %	1,9
1	10 <sup>-2</sup>	1 %	2,7
0,1	10 <sup>-3</sup>	0,1 %	3,7
0,01	10 <sup>-4</sup>	100 ppm (mg/kg)	5,3
0,001	10 <sup>-5</sup>	10 ppm (mg/kg)	7,3
0,0001	10 <sup>-6</sup>	1 ppm (mg/kg)	11
0,00001	10 <sup>-7</sup>	100 ppb (g/kg)	15
0,000001	10 <sup>-8</sup>	10 ppb (g/kg)	21
0,0000001	10 <sup>-9</sup>	1 ppb (g/kg)	30

Fuente: AOAC International. *Official Methods of Analysis. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirement.* p.9.

### 2.4.3.7. Reproducibilidad

Es la precisión en condiciones de reproducibilidad, es decir, la variabilidad de los resultados en diferentes condiciones de medición. Estos cambios pueden

incluir: analista/observador, material y patrones de referencia, ubicación, condiciones de uso o tiempo. Al igual que la repetibilidad, la reproducibilidad también puede expresarse en términos de dispersión de resultados.

Tabla V. **Reproducibilidad en función de la concentración del analito**

Analito, %	Fracción de masa (C)	Unidad	CV <sub>R</sub> %
100	1	100 %	2
10	10 <sup>-1</sup>	10 %	3
1	10 <sup>-2</sup>	1 %	4
0,1	10 <sup>-3</sup>	0,1 %	6
0,01	10 <sup>-4</sup>	100 ppm (mg/kg)	8
0,001	10 <sup>-5</sup>	10 ppm (mg/kg)	11
0,0001	10 <sup>-6</sup>	1 ppm (mg/kg)	16
0,00001	10 <sup>-7</sup>	100 ppb (g/kg)	22
0,000001	10 <sup>-8</sup>	10 ppb (g/kg)	32
0,0000001	10 <sup>-9</sup>	1 ppb (g/kg)	45

Fuente: AOAC International. *Official Methods of Analysis. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirement.* p.9.

#### **2.4.3.8. Incertidumbre**

La incertidumbre es un parámetro asociado con la dispersión del resultado como consecuencia de lo que se está midiendo. En términos prácticos la incertidumbre evalúa el nivel de confianza de una medición, situándolo en un rango en el cual existe mayor probabilidad de encontrar el valor real.

La incertidumbre se calcula estimando todos los errores que se producen en cada una de las etapas del análisis, como, por ejemplo, el muestreo, la pureza

de los reactivos, la manipulación por el analista, las condiciones de medición, tipo de método.

Cuando la incertidumbre se evalúa a través de un análisis estadístico de los valores de medición en condiciones particulares, se le llama incertidumbre tipo A. Cuando la incertidumbre se evalúa a través métodos diferentes al de tipo A, se le conoce como incertidumbre tipo B. Un ejemplo de este último es la incertidumbre que procede en la literatura.

#### **2.4.4. Supervisión y control del funcionamiento del método**

El paso posterior a la validación o verificación de un método consiste en su evaluación periódica para establecer si aún sigue funcionamiento acorde con las especificaciones adquiridas. Este procedimiento incluye una adecuada vigilancia de la calidad del método por medio de controles, calibración y exámenes de los componentes del sistema.

##### **2.4.4.1. Ejercicios de colaboración y pruebas de rendimiento**

El compartir información con otros laboratorios que ejecutan un mismo método facilita la estimación de parámetros como la exactitud y la precisión, que son útiles en los procedimientos de validación. Los ejercicios de colaboración y las pruebas de rendimiento son fundamentales debido a que comparan el funcionamiento de un laboratorio respecto de otro que genera resultados similares, permitiendo tomar acciones si alguno de ellos no cumple con los objetivos propuestos.



## 2.5. Consideraciones de la Oficina de Acreditación Guatemalteca para verificación/validación de métodos

De acuerdo con la Política de selección y validación de métodos de ensayo, los métodos normalizados deben ser utilizados en los laboratorios donde se implementará exactamente como se encuentran descritos y deben ser verificados contra sus especificaciones de validación.<sup>21</sup>

Figura 9. **Parámetros para validación/verificación de métodos**

Propósito del Ensayo/ Parámetros del Método y Actividades	Verificación (*)	Validación (caso de métodos desarrollados o modificados)
Repetibilidad	+	+
Reproducibilidad	+	+
Controles	+	+
Participación en intercomparaciones	+	+
Intervalo de trabajo	-	+
Linealidad	-	+
Recuperación	+	+
Límite de detección	+	+
Límite de Cuantificación	+	+
Robustez	-	+
Especificidad	-	+
Selectividad	-	+
Exactitud (empleo de material certificado)	+	+

**NOTA:**

(-) Significa que este parámetro normalmente no se evalúa.

(+) Significa que este parámetro normalmente se evalúa.

Fuente: Oficina de Acreditación Guatemalteca, C.A. *Política de Selección y Validación de Métodos de Ensayo*. p. 30.

<sup>21</sup> Oficina de Acreditación Guatemalteca, C.A. *Política de Selección y Validación de Métodos de Ensayo*. p. 6.

La mejor manera de realizar el procedimiento de verificación es utilizando un material de referencia certificado. De igual manera, se puede utilizar ensayos de aptitud o similares que proporcionen evidencia del correcto funcionamiento del método.

Si no se cuenta con suficiente evidencia que remarque la correcta validación del método, el laboratorio deberá definir un procedimiento para calcular y evaluar los parámetros de desempeño que crea adecuados para demostrar su aplicabilidad.

Cabe remarcar que los procedimientos de validación/verificación de un método analítico no deben hacerse de manera exhaustiva, ya que existe la posibilidad de que las limitaciones para su correcta aplicabilidad sean considerables.

## **3. DISEÑO METODOLÓGICO**

### **3.1. Variables**

Las variables son propiedades que pueden asumir diversos valores y que se encuentran presentes en fórmulas, ecuaciones y algoritmos. Pueden clasificarse en variables dependientes, aquellas que describen el factor que es observado y medido, y en variables independientes, aquellas cuyos cambios pueden influir en los valores de otras variables.

#### **3.1.1. Variables dependientes**

- Concentración de manganeso (mg/L)
- Recuperación (%)
- Sesgo (mg/L)
- Repetibilidad (mg/L)
- Reproducibilidad (mg/L)

#### **3.1.2. Variables independientes**

- Absorbancia (adimensional)

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

- Área: fisicoquímica

- Industria: laboratorios de control de calidad de combustibles.
- Proceso: control de calidad para la determinación del contenido de manganeso en gasolinas por espectroscopia de absorción atómica.
- Ubicación: el estudio y la evaluación de los resultados se realizaron en las áreas de hidrocarburos y minerales de los Laboratorios Técnicos del Ministerio de Energía y Minas de Guatemala.

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

Los recursos humanos se refieren a aquellas personas involucradas en el desarrollo del trabajo de investigación. Incluyen investigadores, asesores y personas afines.

Investigador: Br. Julio Alejandro Villacinda Cárcamo

Asesor: Ing. Qco. Jhonatan Alexander Ríos Rodríguez

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

Los recursos materiales incluyen la materia prima, los equipos, la instrumentación, la cristalería, los reactivos, los equipos de seguridad y demás recursos utilizados en el desarrollo experimental del trabajo de investigación.

#### **3.4.1. Equipo**

- Espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo 3110

- Lámpara de cátodo hueco de manganeso Perkin Elmer Part #303-6043
- Campana de extracción
- Balanza analítica
- Plancha de calentamiento
- Micropipeta, de entrega 1mL
- Micropipeta, tamaño 100  $\mu$ L, tipo Eppendorf o equivalente
- Mufla
- Mechero bunsen de laboratorio

### **3.4.2. Cristalería**

- Balones aforados de 10, 25 y 50 mL
- Beacker pyrex de 50 y 500 mL
- Crisol de 500 mL para desechos
- Vidrios de reloj de 50 y 110 mm
- Probetas de 25, 50 y 1000 mL
- Embudos de vidrio para filtración
- Varillas de agitación con gendarmes
- Pipetas de 5 y 10 mL

### **3.4.3. Reactivos y materia prima**

- Ácido clorhídrico grado reactivo
- Ácido nítrico grado reactivo
- Gases de combustión: oxígeno y acetileno
- Bromo grado reactivo
- Ciclohexano grado reactivo
- Metil isobutil cetano grado reactivo

- Agua destilada
- Solución 1:1 de bromo y ciclohexano (en volumen)
- Solución 10 % v/v de ácido nítrico y agua destilada
- Solución 10 % v/v de ácido clorhídrico y agua destilada
- Estándar CONOSTAN® de manganeso de 1 000 µg/g (1 mg/g)
- Soluciones estándar de manganeso 1, 2, 3, 4, 10, 20 y 40 mg/L
- Gasolina regular o superior, libre de manganeso
- Soluciones fortificadas de manganeso 2,53, 15,27 y 35,34 mg/L
- Acetona grado industrial para limpieza
- Extran® alcalino para limpieza manual
- Gas propano

#### **3.4.4. Equipo de seguridad**

- Bata
- Guantes desechables de neopreno
- Guantes de polipropileno
- Lentes de seguridad
- Mascarilla de protección de media cara 3M™ 6200/07025(AAD)
- Cartuchos de vapor orgánico/gas ácido 3M™ 6003/07047

#### **3.4.5. Otros**

- Pissetas
- Rejillas de asbesto
- Trípode de metal
- Fósforos
- *Masking tape*

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

El presente estudio utilizará el enfoque cuantitativo, debido a que en la experimentación se manejaron variables dependientes e independientes expresados en valores numéricos.

#### **3.5.1. Preparación del blanco, estándares de trabajo y muestras fortificadas**

- Se prepararon estándares de trabajo de 1, 2, 3, 4, 10, 20 y 40 mg Mn/L en balones de 25 mL, pesando cantidades del estándar organometálico de manganeso CONOSTAN<sup>®</sup> de acuerdo con la ecuación No. 1.
- Estos balones se aforaron con metil isobutil cetona.
- De igual manera, se prepararon muestras fortificadas de 2,53, 15,27 y 35,34 mg Mn/L en balones de 25 mL, pesando cantidades del estándar CONOSTAN<sup>®</sup> de acuerdo con la ecuación No.1.
- Estos nuevos balones, fueron aforados con gasolina sin contenido de manganeso.
- Utilizando una micropipeta Eppendorf, se agregaron 100  $\mu$ L de una solución de bromo/ciclohexano a 10 balones de 10 mL.
- Se agregó 1 mL de los estándares y muestras fortificadas en los balones de 10 mL, mezclando con la solución de bromo/ciclohexano y girando lentamente para favorecer la reacción.

- Se agregaron 9 mL de metil isobutil cetona a cada uno de los viales, mezclando bien. Esta dilución, diez veces menor a los estándares de manganeso y muestras fortificadas, representa la misma concentración que los estándares y muestras fortificadas originales.
- Para la solución blanco, se agregó 10 mL de la solución bromo/ciclohexano a un balón de 1 L, para su posterior aforo con metil isobutil cetona. (Misma proporción que en la preparación de los estándares de trabajo y las muestras fortificadas).
- Por último, se trasladaron las muestras preparadas lejos de la exposición de fuentes de luz para su pronta disposición.

### **3.5.2. Calibración y lecturas en el equipo de absorción atómica Perkin Elmer 3110**

- Como primer paso, se abrieron las válvulas de los tanques de acetileno y oxígeno, verificando que no haya fugas en las líneas de los gases.
- Se colocó la trampa de agua en la salida del nebulizador.
- Se encendió el equipo, ajustando la longitud de onda a 279,5 nm y un slit 0,2 nm.
- Se colocó una lámpara de cátodo hueco de manganeso en el espectrómetro de absorción atómica y se ajustó la corriente, en el rango de 20 – 30 mA, según lo indica la etiqueta de la lámpara.



- Se encendió la lámpara, verificando que el haz de luz pasara libremente y recto, sin ninguna desviación sobre el cabezal del quemador, para lo cual se subió, bajó y rotó.
- Se reajustó la longitud de onda para obtener la máxima ganancia del detector.
- A continuación, se dejó calentar la lámpara de cátodo hueco durante 10 minutos aproximadamente con el fin de alcanzar una intensidad constante.
- Se encendió la llama del quemador.
- Se nebulizó la muestra en blanco para el ajuste de los flujos de acetileno y oxígeno con el fin de obtener una llama de coloración azul.
- Se nebulizó la solución de comprobación, en nuestro caso el estándar de 4 mg/L, para el ajuste de la absorbancia esperada para dicha concentración.
- Se aspiraron los estándares de trabajo registrando las absorbancias para verificar su linealidad. Cuando el sistema no era lineal, se reajustaron los flujos de acetileno y oxígeno o la posición del quemador hasta que se obtuvo el comportamiento deseado.
- Posteriormente, se leyó la concentración de la solución blanco y las muestras fortificadas.
- Para el límite de detección y cuantificación, se realizaron diez corridas de la solución blanco.

- Para repetibilidad se realizaron seis corridas de las muestras fortificadas en un mismo día y en mismas condiciones de operatividad en el espectrómetro Perkin Elmer modelo 3110.
- Para reproducibilidad se realizaron lecturas de las muestras fortificadas utilizando dos estándar CONOSTAN® independientes, A y B, en las mismas condiciones de operatividad en el equipo.

Tabla VI. **Condiciones de operación del espectrómetro Perkin Elmer 3110 en la determinación de manganeso en gasolinas**

<b>Corriente de la lámpara (mA)</b>	25
<b>Longitud de onda (nm)</b>	281,1
<b>Slit (nm)</b>	0,2
<b>Ganancia en el detector (%)</b>	50 – 56
<b>Flujo de acetileno (h.r.)</b>	1,50
<b>Flujo de oxígeno (h.r.)</b>	2,75

Fuente: elaboración propia, a partir de la calibración del equipo.

### 3.5.3. Cantidad de estándar CONOSTAN® para preparación de estándares de trabajo

$$P_s = \frac{C_{std.} \times V}{C_{CO}} \quad (\text{Ecuación No. 1})$$

En donde:

$P_s$ = peso del estándar CONOSTAN® (g)

$C_{std.}$  = concentración de estándar de trabajo (mg/L)

$V$  = volumen de preparación (L)

$C_{CO}$  = concentración de estándar CONOSTAN® (mg/g)

### 3.5.4. Absorbancia de comprobación

Si las mediciones en el equipo se realizan dentro del rango lineal, es posible predecir la señal de absorbancia correspondiente para una concentración dentro de este rango, utilizando la concentración característica de ese elemento en particular, a la longitud de onda deseada.

$$Abs = \frac{0,0044 \times C_{cp}}{C_{ct}} \quad (\text{Ecuación No. 2})$$

En donde:

$Abs$  = absorbancia esperada (adimensional)

$C_{cp}$  = concentración de comprobación (mg/L)

$C_{ct}$  = concentración característica (mg/L)

### 3.5.5. Límite de detección

$$LD = 3 * \sigma_{bl} \quad (\text{Ecuación No. 3})$$

En donde:

$LD$  = límite de detección (mg/L)

$\sigma_{bl}$  = desviación estándar de la concentración de la solución blanco (mg/L)

### 3.5.6. Límite de cuantificación

$$LC = 10 * \sigma_{bl} \quad (\text{Ecuación No. 4})$$

En donde:

$LD$  = límite de detección (mg/L)

$\sigma_{bl}$  = desviación estándar de la concentración de la solución blanco (mg/L)

### 3.5.7. Recuperación

$$R = \left( \frac{[Mn] - [Mn]_0}{[Mn]_1} \right) * 100 \quad (\text{Ecuación No. 5})$$

En donde:

$R$  = recuperación (%)

$[Mn]$  = concentración de la muestra enriquecida (mg/L)

$[Mn]_0$  = concentración de la muestra sin enriquecer (mg/L)

$[Mn]_1$  = concentración esperada de la muestra enriquecida (mg/L)

### 3.5.8. Sesgo

$$s = [Mn] - [Mn]_1 \quad (\text{Ecuación No. 6})$$

En donde:

$[Mn]$  = lectura obtenida o el valor promedio de las lecturas (mg/L)

$[Mn]_1$  = valor asignado, valor certificado del material de referencia o valor esperado (mg/L)

### 3.5.9. Repetibilidad del método ASTM D3831

El método ASTM D3831 indica que la repetibilidad con un mismo operador y en condiciones de operación constante, excederá el siguiente valor solo en un caso en veinte:

$$\sigma_r = 0,3308 \sqrt{([\overline{Mn}] + 0,1062)} \quad (\text{Ecuación No. 7})$$

En donde:

$\sigma_r$  = repetibilidad del método ATSM D3831 en términos de desviación estándar (mg/L)

$[\overline{Mn}]$  = concentración promedio de pruebas sucesivas (mg/L)

### 3.5.10. Reproducibilidad del método ASTM D3831

El método ASTM D3831 indica que la reproducibilidad, excederá el siguiente valor solo en un caso en veinte:

$$\sigma_R = 1,650 \sqrt{([\overline{Mn}] + 0,1062)} \quad (\text{Ecuación No. 8})$$

En donde:

$\sigma_R$  = reproducibilidad del método ASTM D3831 en términos de desviación estándar (mg/L)

$[\overline{Mn}]$  = concentración promedio de resultados individuales e independientes (mg/L)

### 3.6. Recolección y ordenamiento de la información

A continuación, se exponen los valores experimentales de absorbancia de las soluciones estándar y la concentración de manganeso en gasolina fortificada. Ambos parámetros leídos a partir del equipo de absorción atómica.

Tabla VII. **Valores de la comprobación para la calibración espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110**

<b>Concentración de comprobación (mg/L)</b>	<b>Concentración característica (mg/L)</b>	<b>Absorbancia de comprobación</b>
4,00	2,5	0,338

Fuente: The Perkin-Elmer Corporation. *Analytical methods for atomic absorption spectroscopy*. p. 88.

Tabla VIII. **Mediciones de absorbancia de las soluciones estándar de 4, 10, 20 y 40 mg/L con los estándares CONOSTAN® A y B**

<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Repetición</b>	<b>Absorbancia del estándar A</b>	<b>Absorbancia del estándar B</b>
0	I	0,000	-0,001
	II	0,001	-0,001
	III	0,000	0,000
	IV	0,001	0,000
	V	-0,001	0,000
	VI	0,000	0,001
4	I	0,033	0,040
	II	0,034	0,042
	III	0,033	0,037
	IV	0,033	0,039
	V	0,032	0,041
	VI	0,032	0,041
10	I	0,089	0,093
	II	0,091	0,096
	III	0,087	0,095
	IV	0,089	0,097
	V	0,089	0,098
	VI	0,089	0,096
20	I	0,186	0,190
	II	0,189	0,187
	III	0,187	0,189
	IV	0,185	0,191
	V	0,182	0,191
	VI	0,182	0,189
40	I	0,360	0,354
	II	0,361	0,351
	III	0,350	0,364
	IV	0,352	0,368
	V	0,346	0,366
	VI	0,344	0,360

Fuente: elaboración propia.

Tabla IX. **Mediciones de absorbancia de las soluciones estándar a 1, 2, 3 y 4 mg/L de los estándares CONOSTAN® A y B**

<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Repetición</b>	<b>Absorbancia del estándar A</b>	<b>Absorbancia del estándar B</b>
0	I	0,000	-0,001
	II	-0,001	0,001
	III	0,000	0,000
	IV	0,001	0,000
	V	0,001	0,001
	VI	0,000	0,000
1	I	0,009	0,008
	II	0,008	0,011
	III	0,009	0,006
	IV	0,008	0,008
	V	0,009	0,008
	VI	0,009	0,010
2	I	0,017	0,020
	II	0,017	0,021
	III	0,018	0,017
	IV	0,018	0,018
	V	0,018	0,018
	VI	0,018	0,023
3	I	0,026	0,029
	II	0,027	0,032
	III	0,028	0,027
	IV	0,027	0,029
	V	0,028	0,029
	VI	0,028	0,033
4	I	0,037	0,040
	II	0,037	0,042
	III	0,038	0,037
	IV	0,038	0,039
	V	0,038	0,039
	VI	0,038	0,044

Fuente: elaboración propia.



Tabla X. **Mediciones de la concentración de la solución blanco**

<b>Repetición</b>	<b>Concentración (mg /L)</b>
I	0,00
II	0,02
III	0,06
IV	0,05
V	0,02
VI	0,00
VII	0,04
VIII	0,02
IX	0,03
X	0,08

Fuente: elaboración propia.

Tabla XI. **Concentración de muestras fortificadas utilizando la curva de calibración de 0 – 40 mg/L**

<b>Concentración esperada (mg/L)</b>	<b>Repetición</b>	<b>Concentración con estándar A (mg/L)</b>	<b>Concentración con estándar B (mg/L)</b>
2,53	I	2,22	2,08
	II	2,29	2,28
	III	2,19	2,17
	IV	2,26	2,06
	V	2,23	2,29
	VI	2,19	2,05
15,27	I	16,86	16,66
	II	17,02	16,27
	III	16,12	15,86
	IV	16,41	16,57
	V	16,22	16,51
	VI	16,17	16,16
35,34	I	38,34	38,72
	II	38,39	37,34
	III	37,79	38,55
	IV	37,88	37,58
	V	38,18	38,48
	VI	36,91	35,68

Fuente: elaboración propia.

Tabla XII. **Concentración de muestra fortificada a baja concentración utilizando la curva de calibración de 0 – 4 mg Mn/L**

<b>Concentración esperada (mg/L)</b>	<b>Repetición</b>	<b>Lectura con estándar A (mg/L)</b>	<b>Lectura con estándar B (mg/L)</b>
2,53	I	2,57	2,58
	II	2,64	2,55
	III	2,49	2,64
	IV	2,45	2,48
	V	2,43	2,32
	VI	2,61	2,53

Fuente: elaboración propia.

### **3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información**

A continuación, se presentan los valores calculados a partir de la información recolectada en el laboratorio de prueba para los parámetros de: absorbancia de la concentración de los estándares A y B, porcentaje de recuperación, sesgo, repetibilidad y reproducibilidad.

Tabla XIII. **Absorbancia de las soluciones del estándar A para la elaboración de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L**

Concentración (mg/L)	Repetición	Absorbancia Estándar A	$\bar{x}$	$\sigma$
0	I	0,000	0,000	0,001
	II	0,001		
	III	0,000		
	IV	0,001		
	V	-0,001		
	VI	0,000		
4	I	0,033	0,033	0,001
	II	0,034		
	III	0,033		
	IV	0,033		
	V	0,032		
	VI	0,032		
10	I	0,089	0,089	0,001
	II	0,091		
	III	0,087		
	IV	0,089		
	V	0,089		
	VI	0,089		
20	I	0,186	0,185	0,003
	II	0,189		
	III	0,187		
	IV	0,185		
	V	0,182		
	VI	0,182		
40	I	0,360	0,352	0,007
	II	0,361		
	III	0,350		
	IV	0,352		
	V	0,346		
	VI	0,344		

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla VIII.

Tabla XIV. **Absorbancia de las soluciones del estándar B para la elaboración de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L**

<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Repetición</b>	<b>Absorbancia Estándar B</b>	$\bar{x}$	$\sigma$
0	I	-0,001	0,000	0,001
	II	-0,001		
	III	0,000		
	IV	0,000		
	V	0,000		
	VI	0,001		
4	I	0,040	0,040	0,002
	II	0,042		
	III	0,037		
	IV	0,039		
	V	0,041		
	VI	0,041		
10	I	0,093	0,096	0,002
	II	0,096		
	III	0,095		
	IV	0,097		
	V	0,098		
	VI	0,096		
20	I	0,190	0,190	0,002
	II	0,187		
	III	0,189		
	IV	0,191		
	V	0,191		
	VI	0,189		
40	I	0,354	0,361	0,007
	II	0,351		
	III	0,364		
	IV	0,368		
	V	0,366		
	VI	0,360		

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla VIII.

Tabla XV. **Absorbancia de las soluciones estándar para la elaboración de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar A**

<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Repetición</b>	<b>Absorbancia Estándar B</b>	$\bar{x}$	$\sigma$
0	I	0,001	0,000	0,000
	II	0,001		
	III	0,000		
	IV	0,001		
	V	0,001		
	VI	0,000		
1	I	0,009	0,009	0,001
	II	0,008		
	III	0,009		
	IV	0,008		
	V	0,009		
	VI	0,009		
2	I	0,017	0,018	0,001
	II	0,017		
	III	0,018		
	IV	0,018		
	V	0,018		
	VI	0,018		
3	I	0,026	0,027	0,001
	II	0,027		
	III	0,028		
	IV	0,027		
	V	0,028		
	VI	0,028		
4	I	0,037	0,038	0,001
	II	0,037		
	III	0,038		
	IV	0,038		
	V	0,038		
	VI	0,038		

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla IX.

Tabla XVI. **Absorbancia de las soluciones estándar para la elaboración de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar B**

Concentración (mg/L)	Repetición	Absorbancia Estándar B	$\bar{x}$	$\sigma$
0	I	0,000	0,000	0,000
	II	0,000		
	III	0,001		
	IV	0,001		
	V	0,000		
	VI	0,002		
1	I	0,008	0,009	0,002
	II	0,011		
	III	0,006		
	IV	0,008		
	V	0,008		
	VI	0,010		
2	I	0,020	0,020	0,002
	II	0,021		
	III	0,017		
	IV	0,018		
	V	0,018		
	VI	0,023		
3	I	0,029	0,030	0,002
	II	0,032		
	III	0,027		
	IV	0,029		
	V	0,029		
	VI	0,033		
4	I	0,040	0,040	0,002
	II	0,042		
	III	0,037		
	IV	0,039		
	V	0,039		
	VI	0,044		

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla IX.

Tabla XVII. **Cálculo del límite de detección y cuantificación del método ASTM D3831 en el espectrómetro Perkin Elmer 3110**

Repetición	Concentración (mg /L)	$\bar{x}$	$\sigma$	LD	LC
I	0,00	0,03	0,03	0,08	0,26
II	0,02				
III	0,06				
IV	0,05				
V	0,02				
VI	0,00				
VII	0,04				
VIII	0,02				
IX	0,03				
X	0,08				

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla X.



Tabla XVIII. **Análisis de recuperación de las muestras fortificadas  
leídas en la curva de calibración de 0 – 40 mg/L del  
estándar A**

Concentración esperada (mg/L)	Corrida	Concentración (mg/L)	Recuperación (%)	$\bar{x}$	$\sigma$
2,53	I	2,22	87,55	88,08	1,49
	II	2,29	90,32		
	III	2,19	86,61		
	IV	2,26	89,21		
	V	2,23	88,24		
	VI	2,19	86,55		
15,27	I	16,86	110,37	107,81	2,50
	II	17,02	111,42		
	III	16,12	105,53		
	IV	16,41	107,44		
	V	16,22	106,18		
	VI	16,17	105,91		
35,34	I	38,34	108,48	107,28	1,55
	II	38,39	108,62		
	III	37,79	106,95		
	IV	37,88	107,18		
	V	38,18	108,03		
	VI	36,91	104,44		

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XI.

Tabla XIX. **Análisis de recuperación de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 40 mg/L del estándar B**

Concentración esperada (mg/L)	Corrida	Concentración (mg/L)	Recuperación (%)	$\bar{x}$	$\sigma$
2,53	I	2,08	82,25	85,12	4,27
	II	2,28	89,92		
	III	2,17	85,77		
	IV	2,06	81,35		
	V	2,29	90,44		
	VI	2,05	80,99		
15,27	I	16,66	109,08	106,98	1,96
	II	16,27	106,53		
	III	15,86	103,88		
	IV	16,57	108,48		
	V	16,51	108,11		
	VI	16,16	105,80		
35,34	I	38,72	109,56	106,75	3,25
	II	37,34	105,65		
	III	38,55	109,09		
	IV	37,58	106,34		
	V	38,48	108,89		
	VI	35,68	100,97		

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XI.

Tabla XX. **Análisis de recuperación de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar A**

Concentración esperada (mg/L)	Corrida	Concentración (mg/L)	Recuperación (%)	$\bar{x}$	$\sigma$
2,53	I	2,57	101,49	99,93	3,44
	II	2,64	104,13		
	III	2,49	98,34		
	IV	2,45	96,63		
	V	2,43	95,92		
	VI	2,61	103,04		

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XII.

Tabla XXI. **Análisis de recuperación de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar B**

Concentración esperada (mg/L)	Corrida	Concentración (mg/L)	Recuperación (%)	$\bar{x}$	$\sigma$
2,53	I	2,58	101,86	99,40	4,34
	II	2,55	100,72		
	III	2,64	104,19		
	IV	2,48	97,91		
	V	2,32	91,61		
	VI	2,53	100,12		

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XII.

Tabla XXII. **Análisis de sesgo de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 40 del estándar A**

<b>Concentración esperada (mg/L)</b>	<b>Corrida</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Sesgo (mg/L)</b>	$\bar{x}$
2,53	I	2,22	0,32	0,30
	II	2,29	0,25	
	III	2,19	0,34	
	IV	2,26	0,27	
	V	2,23	0,30	
	VI	2,19	0,34	
15,27	I	16,86	-1,58	-1,19
	II	17,02	-1,74	
	III	16,12	-0,84	
	IV	16,41	-1,14	
	V	16,22	-0,94	
	VI	16,17	-0,90	
35,34	I	38,34	-3,00	-2,57
	II	38,39	-3,05	
	III	37,79	-2,45	
	IV	37,88	-2,54	
	V	38,18	-2,84	
	VI	36,91	-1,57	

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XI.

Tabla XXIII. **Análisis de sesgo de las muestras fortificadas leídas en la curva de calibración de 0 – 40 mg/L del estándar B**

<b>Concentración esperada (mg/L)</b>	<b>Repetición</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b>Sesgo (mg/L)</b>	$\bar{x}$
2,53	I	2,08	0,45	0,38
	II	2,28	0,26	
	III	2,17	0,36	
	IV	2,06	0,47	
	V	2,29	0,24	
	VI	2,05	0,48	
15,27	I	16,66	-1,39	-1,07
	II	16,27	-1,00	
	III	15,86	-0,59	
	IV	16,57	-1,30	
	V	16,51	-1,24	
	VI	16,16	-0,89	
35,34	I	38,72	-3,38	-2,39
	II	37,34	-2,00	
	III	38,55	-3,21	
	IV	37,58	-2,24	
	V	38,48	-3,14	
	VI	35,68	-0,34	

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XI.

Tabla XXIV. **Análisis de sesgo de la muestra fortificada leída en la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar A**

Conc. esperada (mg/L)	Repetición	Concentración (mg/L)	Sesgo (mg/L)	$\bar{x}$
2,53	I	2,57	-0,04	0,00
	II	2,64	-0,10	
	III	2,49	0,04	
	IV	2,45	0,09	
	V	2,43	0,10	
	VI	2,61	-0,08	

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XII.

Tabla XXV. **Análisis de sesgo de la muestra fortificada leída en la curva de calibración de 0 – 4 mg/L del estándar B**

Concentración esperada (mg/L)	Corrida	Concentración (mg/L)	Sesgo (mg/L)	$\bar{x}$
2,53	I	2,57	-0,04	0,00
	II	2,64	-0,10	
	III	2,49	0,04	
	IV	2,45	0,09	
	V	2,43	0,10	
	VI	2,61	-0,08	

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XII.

Tabla XXVI. **Análisis de repetibilidad de las muestras fortificadas leídas con el estándar A**

Concentración esperada (mg/L)	Corrida	Concentración (mg/L)	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma_r$	CV
2,53	I	2,57	2,53	0,09	0,54	3,44
	II	2,64				
	III	2,49				
	IV	2,45				
	V	2,43				
	VI	2,61				
15,27	I	16,86	16,46	0,38	1,35	2,32
	II	17,02				
	III	16,12				
	IV	16,41				
	V	16,22				
	VI	16,17				
35,34	I	38,34	37,91	0,55	2,04	1,44
	II	38,39				
	III	37,79				
	IV	37,88				
	V	38,18				
	VI	36,91				

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XI.

Tabla XXVII. **Análisis de repetibilidad de las muestras fortificadas leídas con el estándar B**

Concentración esperada (mg/L)	Corrida	Concentración (mg/L)	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma_r$	CV
2,53	I	2,58	2,52	0,11	0,54	4,37
	II	2,55				
	III	2,64				
	IV	2,48				
	V	2,32				
	VI	2,53				
15,27	I	16,66	16,34	0,30	1,34	1,83
	II	16,27				
	III	15,86				
	IV	16,57				
	V	16,51				
	VI	16,16				
35,34	I	38,72	37,73	1,15	2,03	3,04
	II	37,34				
	III	38,55				
	IV	37,58				
	V	38,48				
	VI	35,68				

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XI.



Tabla XXVIII. **Análisis de reproducibilidad de muestra de 2,53 mg Mn/L**

Estándar	Repetición	Concentración (mg/L)	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma_R$	CV
A	I	2,57	2,52	0,09	2,68	3,76
	II	2,64				
	III	2,49				
	IV	2,45				
	V	2,43				
	VI	2,61				
B	I	2,58				
	II	2,55				
	III	2,64				
	IV	2,48				
	V	2,32				
	VI	2,53				

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XII.

Tabla XXIX. **Análisis de reproducibilidad de muestra de 15,27 mg Mn/L**

Estándar	Repetición	Concentración (mg/L)	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma_R$	CV
A	I	16,86	16,40	0,33	6,70	2,03
	II	17,02				
	III	16,12				
	IV	16,41				
	V	16,22				
	VI	16,17				
B	I	16,66				
	II	16,27				
	III	15,86				
	IV	16,57				
	V	16,51				
	VI	16,16				

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XI.

Tabla XXX. **Análisis de reproducibilidad de muestra de 35,34 mg Mn/L**

Estándar	Repetición	Concentración (mg/L)	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma_R$	CV
A	I	38,34	37,82	0,86	10,16	2,28
	II	38,39				
	III	37,79				
	IV	37,88				
	V	38,18				
	VI	36,91				
B	I	38,72				
	II	37,34				
	III	38,55				
	IV	37,58				
	V	38,48				
	VI	35,68				

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XI.

### 3.8. Análisis estadístico

El análisis estadístico presenta la recolección y ordenamiento de los datos numéricos obtenidos en la experimentación, permitiendo el análisis y su interpretación.

#### 3.8.1. Diseño experimental

En el presente estudio de investigación se analizaron diecisiete tratamientos de la siguiente manera: ocho tratamientos para las soluciones estándar midiendo su absorbancia a seis repeticiones cada una; un tratamiento para la concentración de metil isobutil cetona realizando diez repeticiones; seis tratamientos para la concentración de muestras fortificadas utilizando la curva de calibración de 0 – 40 mg/L, de los estándares A y B, a seis repeticiones cada una. Además, dos tratamientos para la concentración de la muestra de 2,53 mg Mn/L

utilizando la curva 0 – 4 mg/L, de los estándares A y b, a seis repeticiones cada una. Por lo tanto, en la fase experimental se obtuvieron 106 unidades experimentales.

### 3.8.2. Media o promedio

$$\bar{x} = \frac{\sum_i^n x_i}{n} \quad (\text{Ecuación No. 9})$$

En donde:

$\bar{x}$  = media o promedio del conjunto de datos

$n$  = número total de muestras analizadas

$\sum_i^n x_i$  = sumatoria de las muestras

### 3.8.3. Desviación estándar

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (\text{Ecuación No. 10})$$

En donde:

$\sigma$  = desviación estándar típica de las muestras analizadas

$x_i$  = valor nominal de la muestra

$\bar{x}$  = media o promedio del conjunto de datos

$n$  = número total de muestras analizadas

#### 3.8.4. Coeficiente de variación

$$CV = \frac{\sigma}{|\bar{x}|} \times 100 \quad (\text{Ecuación No. 11})$$

En donde:

$CV$  = coeficiente de variación en porcentaje (%)

$\sigma$  = desviación estándar de las muestras analizadas

$|\bar{x}|$  = valor absoluto de la media o promedio

#### 3.8.5. Prueba de correlación lineal

La evaluación del análisis de correlación lineal se realizó utilizando como criterio de aceptación el valor del coeficiente de correlación experimental ( $R$ ), comparándolo con el coeficiente de correlación crítico descrito en una tabla.

Si  $R > R_{crítico}$  existe una diferencia una correlación lineal significativa

#### 3.8.6. Prueba aceptación para recuperación

Se realizó una prueba de t-student para los valores de recuperación como criterio de aceptabilidad de la exactitud. Este valor se comparó con el tabulado para  $n-1$  grados de libertad, en un rango de confianza de  $\alpha = 0,05$  ( $t_{crit}$ ).

$$t_{rec} = \frac{(100 - R)}{\sigma \times \sqrt{n}} \quad (\text{Ecuación No. 12})$$

En donde:

$t_{rec}$  = valor experimental de t-student para la recuperación

%R = recuperación promedio en porcentaje (%)

$\sigma$  = desviación estándar de los valores de porcentaje de recuperación

$n$  = número de muestras analizadas

Si  $t_{rec} > t_{crítico}$ , no existe una diferencia significativa entre el porcentaje de recuperación experimental con respecto al cien por ciento de recuperación esperada.

### 3.8.7. Prueba de aceptación para sesgo

Se realizó una prueba de t-student a partir de los valores de sesgo, también como criterio de aceptabilidad de la exactitud. Este valor se comparó con el tabulado para  $n-1$  grados de libertad, en un rango de confianza de  $\alpha = 0,05$  ( $t_{crítico}$ ).

$$t_{ses} = \frac{([Mn] - [Mn]_1)}{\sigma \times \sqrt{n}} \quad (\text{Ecuación No. 13})$$

En donde:

$t_{ses}$  = valor experimental de t-student para sesgo

$[Mn]$  = lectura obtenida o el valor promedio de las lecturas (mg/L)

$[Mn]_1$  = valor asignado, valor certificado del material de referencia o valor esperado (mg/L)

$\sigma$  = desviación estándar de los valores de sesgo

$n$  = número de muestras analizadas

Si  $t_{ses} > t_{crítico}$ , existe una diferencia significativa entre la concentración experimental y su valor esperado.

### 3.8.8. Prueba de aceptación de repetibilidad y reproducibilidad

El criterio de aceptabilidad de la precisión (repetibilidad y reproducibilidad) para la verificación de métodos se puede realizar por medio del coeficiente de variación de Horwitz ( $CV_h$ ). Este valor se compara con el valor de coeficiente de variación obtenido experimentalmente ( $CV$ ).

$$CV_h = 2^{(1-0.5 \log C)} \quad (\text{Ecuación No. 14})$$

En donde:

$CV_h$  = coeficiente de variación de Horwitz (porcentual)

$c$  = concentración del analito expresado en potencia de 10

En este caso, podemos establecer para la repetibilidad que el  $CV_r$  debe ser  $< CV_{h,r}/2$ . Para la reproducibilidad intralaboratorio el  $CV_R$  debe ser  $< (2CV_{h,R}/3)$ .

### 3.8.9. Resultados del análisis estadístico

A continuación, se presentan los resultados estadísticos de cada una de las pruebas de aceptabilidad realizadas a los parámetros de desempeño:

Tabla XXXI. **Análisis de correlación lineal para las curvas de calibración de 0 – 40 mg/L**

Estándar	Modelo matemático	$R$	$R_{crítico}$	Cumplimiento de la hipótesis	
				Nula	Alternativa
A	$A = 0,0089 [Mn] + 0,0004$	0,9996	0,811		x
B	$A = 0,0090 [Mn] + 0,0041$	0,9996			x

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XIII y XIV.

Tabla XXXII. **Análisis de correlación lineal para las curvas de calibración de 0 – 4 mg/L**

Estándar	Modelo matemático	$R$	$R_{crítico}$	Cumplimiento de la hipótesis	
				Nula	Alternativa
A	$A = 0,0094 [Mn] - 0,0005$	0,9994	0,811		x
B	$A = 0,0102 [Mn] - 0,0007$	0,9993			x

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XV Y XVI.

Tabla XXXIII. **Análisis de t-student del porcentaje de recuperación a partir de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L**

Estándar	Recuperación (%)	$t_{rec}$	$t_{crítico}$	Cumplimiento de la hipótesis	
				Nula	Alternativa
A	88,08	2,27	2,57	x	
	107,81	1,28		x	
	107,28	1,92		x	
B	85,12	1,42		x	
	106,98	1,46		x	
	106,75	0,85		x	

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XVIII y XIX.

Tabla XXXIV. **Análisis de t-student del porcentaje de recuperación a partir de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L**

Estándar	Recuperación (%)	$t_{rec}$	$t_{crítico}$	Cumplimiento de la hipótesis	
				Nula	Alternativa
A	99,93	0,01	2,57	x	
B	99,40	0,06		x	

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XX y XXI.



Tabla XXXV. **Análisis de t-student de sesgo a partir de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L**

Estándar	Sesgo (mg/L)	$t_{rec}$	$t_{crítico}$	Cumplimiento de la hipótesis	
				Nula	Alternativa
A	0,30	2,48	2,57	x	
	-1,19	1,40		x	
	-2,57	2,11		x	
B	0,38	1,42		x	
	-1,07	1,46		x	
	-2,39	0,85		x	

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XXII y XXIII.

Tabla XXXVI. **Análisis de t-student del sesgo a partir de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L**

Estándar	Sesgo (mg/L)	$t_{rec}$	$t_{crítico}$	Cumplimiento de la hipótesis	
				Nula	Alternativa
A	0,00	0,01	2,57	x	
B	0,02	0,06		x	

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XXIV y XXV.

Tabla XXXVII. **Análisis del coeficiente de variación para repetibilidad**

Estándar	Concentración (mg/L)	CV	CV <sub>h,r</sub>	CV <sub>h,r</sub> /2	Cumplimiento de la hipótesis	
					Nula	Alternativa
A	2,53	3,44	13,91	6,96		x
	16,46	2,32	10,50	5,25		x
	37,91	1,44	9,26	4,63		x
B	2,52	4,37	13,92	6,96		x
	16,34	1,83	10,51	5,25		x
	37,73	3,04	9,26	4,63		x

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XXVI y XXVII.

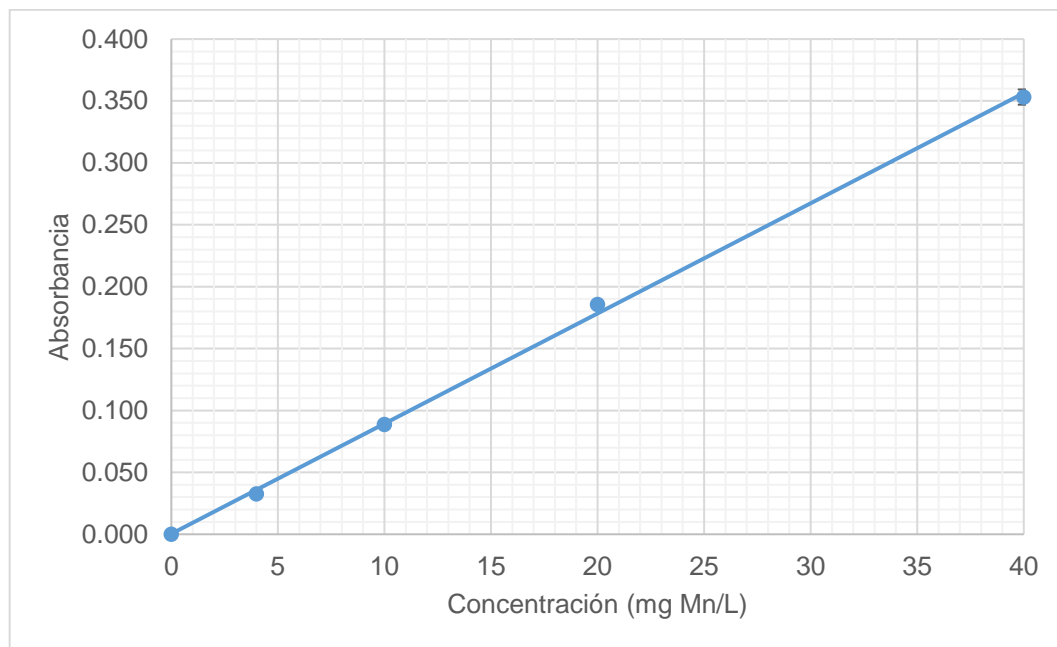
Tabla XXXVIII. **Análisis de coeficiente de variación de reproducibilidad**

Concentración (mg/L)	CV	CV <sub>h,R</sub> (%)	3CV <sub>h,R</sub> /2	Cumplimiento de la hipótesis	
				Nula	Alternativa
2,52	3,76	13,92	9,28		x
16,40	2,03	10,50	7,00		x
37,82	2,28	9,26	6,17		x

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XXVIII, XXIX y XXX.

## 4. RESULTADOS

Figura 10. **Curva de calibración para la determinación de manganeso en el rango 0 – 40 mg/L utilizando el estándar A**



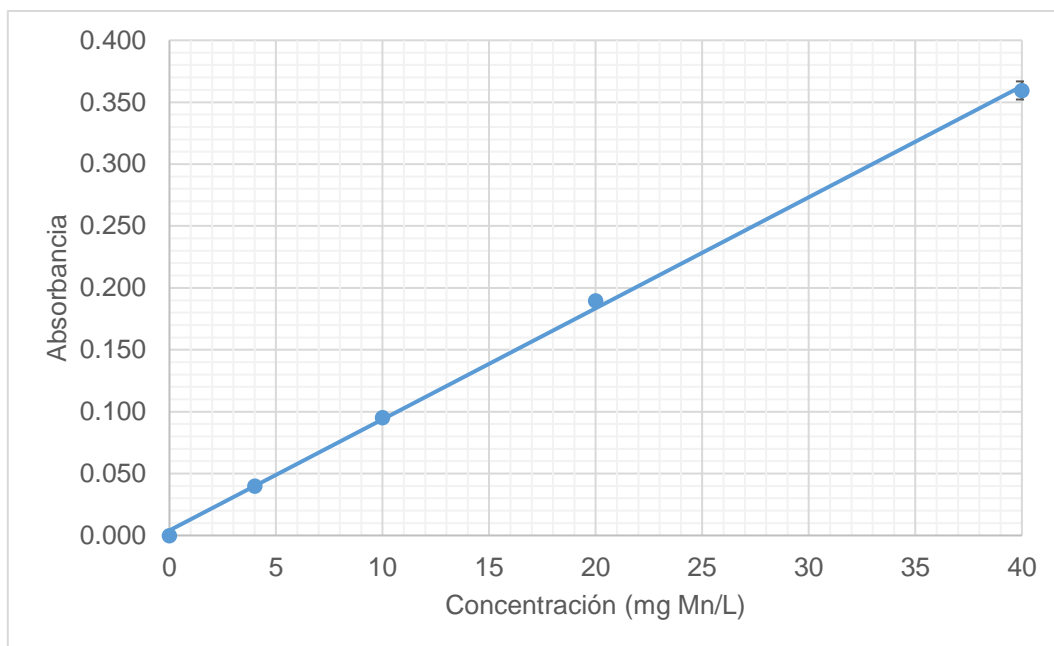
Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XIII.

Tabla XXXIX. **Modelo matemático y coeficiente de correlación de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L utilizando el estándar A**

Variable Dep.	Variable Indep.	Modelo Matemático	R	Incerteza máxima	
				Variable Dep.	Variable Indep.
Abs	[Mn]	$Abs = 0,0089 [Mn] + 0,0004$	0,9996	0,007	0,1

Fuente: elaboración propia, a partir del análisis gráfico de la figura 12.

Figura 11. **Curva de calibración para la determinación de manganeso en el rango 0 – 40 mg/L utilizando el estándar B**



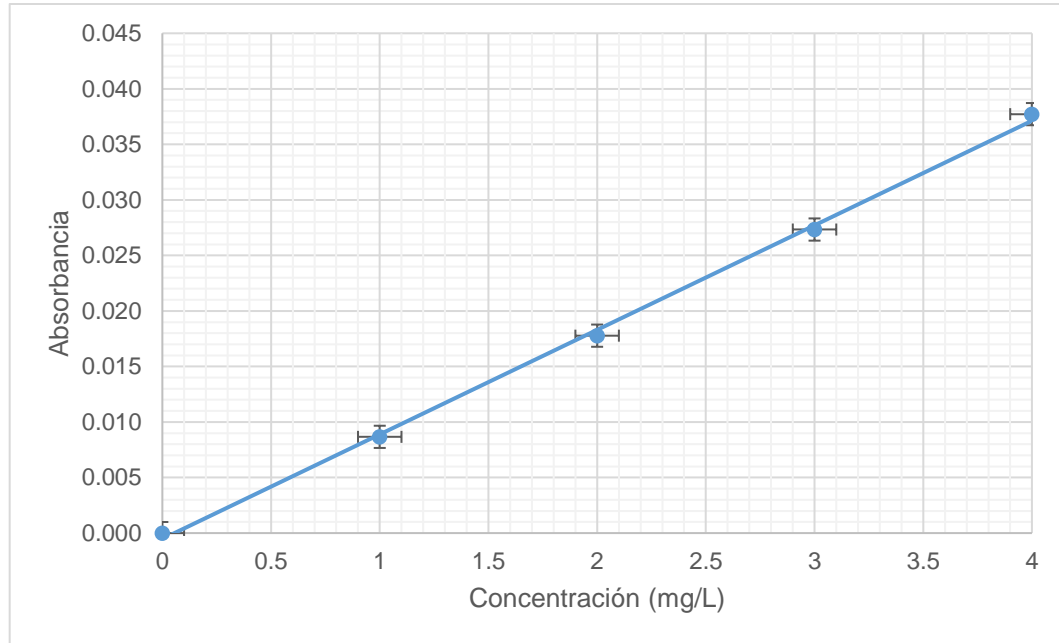
Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XIV.

Tabla XL. **Modelo matemático y coeficiente de correlación de la curva de calibración de 0 – 40 mg/L utilizando el estándar B**

Variable Dep.	Variable Indep.	Modelo Matemático	R	Incerteza máxima	
				Variable Dep.	Variable Indep.
Abs	[Mn]	$Abs = 0,0090 [Mn] + 0,0041$	0,9996	0,007	0,1

Fuente: elaboración propia, a partir del análisis gráfico de la figura 13.

Figura 12. **Curva de calibración para la determinación de manganeso en el rango 0 – 4 mg/L utilizando el estándar A**



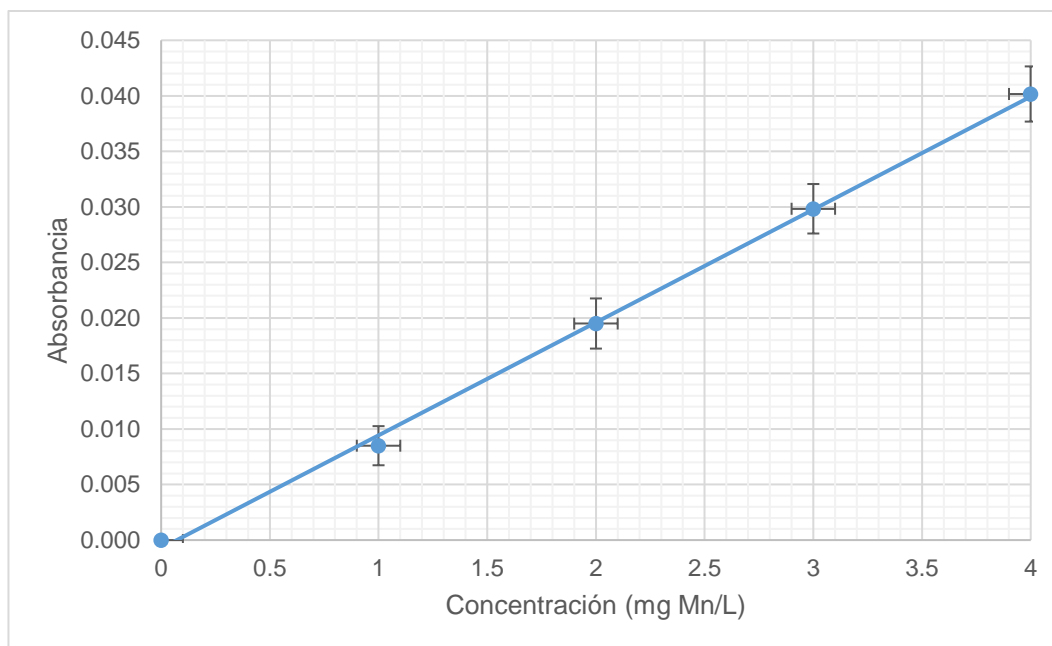
Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XV.

Tabla XLI. **Modelo matemático y coeficiente de correlación de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L utilizando el estándar A**

Variable Dep.	Variable Indep.	Modelo Matemático	R	Incerteza máxima	
				Variable Dep.	Variable Indep.
Abs	[Mn]	$Abs = 0,0094 [Mn] - 0,0005$	0,9994	0,001	0,1

Fuente: elaboración propia, a partir del análisis gráfico de la figura 14.

Figura 13. **Curva de calibración para la determinación de manganeso en el rango 0 – 4 mg/L utilizando el estándar B**



Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XVI.

Tabla XLII. **Modelo matemático y coeficiente de correlación de la curva de calibración de 0 – 4 mg/L utilizando el estándar B**

Variable Dep.	Variable Indep.	Modelo Matemático	R	Incerteza máxima	
				Variable Dep.	Variable Indep.
Abs	[Mn]	$Abs = 0,0102 [Mn] - 0,0007$	0,9993	0,002	0,1

Fuente: elaboración propia, a partir del análisis gráfico de la figura 15.

**Tabla XLIII. Límite de detección y cuantificación del método ASTM D3831 en el espectrómetro Perkin Elmer modelo 3110**

<b>Parámetro</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>
Límite de detección	0,08
Límite de cuantificación	0,26

Fuente: elaboración propia, a partir de la tabla XVII.

**Tabla XLIV. Recuperación y sesgo las muestras fortificadas con la curva de calibración de 0 – 40 mg/L**

<b>Estándar</b>	<b>Concentración de lectura (mg/L)</b>	<b>Recuperación (%)</b>	<b>Sesgo (mg/L)</b>
A	2,23	88,08	0,30
	16,46	107,81	-1,19
	37,91	107,28	-2,57
B	2,16	85,12	0,37
	16,34	106,98	-1,07
	37,73	106,75	-2,39

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XVIII, XIX, XXII y XXIII.

**Tabla XLV. Recuperación y sesgo para repetibilidad de la muestra a baja concentración manganeso con la curva de calibración de 0 – 4 mg/L**

<b>Estándar</b>	<b>Concentración de lectura (mg/L)</b>	<b>Recuperación (%)</b>	<b>Sesgo (mg/L)</b>
A	2,53	99,93	0,00
B	2,52	99,40	0,01

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XX, XXI, XXIV y XXV.

Tabla XLVI. **Repetibilidad de las muestras fortificadas de manganeso**

<b>Estándar</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg/L)</b>	<b><math>\sigma_r</math> (mg/L)</b>
A	2,53	0,09	0,54
	16,46	0,35	1,35
	37,91	0,50	2,04
B	2,52	0,11	0,54
	16,34	0,30	1,34
	37,73	1,15	2,03

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XXVI y XXVII.

Tabla XLVII. **Reproducibilidad de muestras fortificadas de manganeso**

<b>Concentración (mg/L)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg/L)</b>	<b><math>\sigma_R</math> (mg/L)</b>
2,52	0,09	2,68
16,40	0,33	6,70
37,82	0,86	10,16

Fuente: elaboración propia, a partir de las tablas XXVIII, XXIX y XXX.



## 5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

En el presente estudio se evaluó la implementación y verificación del método ASTM D3831 en la determinación del contenido de manganeso en gasolina por espectrometría de absorción atómica.

Como primer paso del proceso de verificación, se evaluó el comportamiento lineal de los estándares de trabajo con respecto a las señales de absorbancia medidas en un espectrómetro Perkin Elmer modelo 3110. Las figuras 10, 11, 12 y 13 modelan las curvas de calibración resultantes para concentraciones en los rangos de 0 – 40 mg/L y 0 – 4 mg/L utilizadas para la medición de manganeso.

De acuerdo con el análisis gráfico se determinó que los coeficientes de correlación de las curvas de calibración estuvieron cercanos a la unidad, tablas XXXIX, XL, XLI y XLII, por lo que la absorbancia fue directamente proporcional a la concentración de manganeso. Posteriormente, se verificó que los coeficientes de correlación experimentales fueron mayores al valor crítico ( $R=0,811$ ) para seis repeticiones, tablas XXXI y XXXII, con lo que existe una correlación lineal significativa entre la absorbancia y la concentración de manganeso de los estándares A y B evaluados.

En la tabla XLIII, se observa que los límites de detección y de cuantificación del método ASTM D3831 en el espectrómetro Perkin 3110, fueron de 0,08 y 0,26 mg Mn/L respectivamente. Esto indica que gasolinas que tengan un contenido de manganeso entre 0,08 – 0,26 mg/L, aunque pueden ser medibles en el equipo, se considera que no son cuantificables por el método con una exactitud y precisión aceptable.

Caber remarcar que, el límite de cuantificación experimental no presenta una diferencia significativa con respecto al indicado en el método ASTM D3831 (0,25 mg Mn/L). Por ende, el laboratorio es capaz de cuantificar aproximadamente desde la mínima concentración que establece el método de prueba.

Los parámetros de recuperación y sesgo se evaluaron en base al rendimiento en la medición de tres muestras fortificadas a 2,53, 15,27 y 35,34 mg Mn/L respectivamente. En la tabla XLIV se observa que, la máxima recuperación fue de 107,81 % para la muestra de 15,27 mg Mn/L utilizando la curva del estándar A. De igual manera, se determinó que la mínima recuperación fue de 85,12 % para la muestra a 2,53 mg Mn/L utilizando la curva del estándar B.

De acuerdo con la tabla III, para concentraciones de 1 a 100 mg/L, se debe obtener una recuperación entre el 80 – 110 %. Esto permitió verificar que los valores experimentales estuvieron en dicho rango aceptable.

Debido a que en las especificaciones de la ley guatemalteca se establece como máximo permitido una concentración de 2,5 mg Mn/L en gasolina<sup>22</sup>, fue necesario evaluar la muestra de concentración similar a partir de una curva de calibración de 0 – 4 mg/L con el fin de obtener una mejor sensibilidad en el equipo. Por ende, en la tabla XLIV, se observó una mejor recuperación respecto de la curva de calibración mayor para la muestra de 2,53 mg Mn/L: de 99,93 % en el estándar A y de 99,40 % en el estándar B. Esta mejora también se puede apreciar al evaluar el sesgo, en donde la desviación respecto del valor esperado fue prácticamente nula, de 0,00 mg Mn/L y 0,01 mg Mn/L respectivamente.

---

<sup>22</sup> Ministerio de Energía y Minas de Guatemala. *Acuerdo ministerial 364-2019. Nómina de productos petroleros con sus respectivas denominaciones, características y especificaciones de calidad.* p. 7.

En el análisis estadístico para el parámetro de recuperación, según las tablas XXXIII y XXXIV, se observó que para todos los casos la t-student del porcentaje de recuperación fue menor a su t-crítico. Con esto se verificó que no existe una diferencia significativa entre el porcentaje de recuperación experimental con respecto al cien por ciento de recuperación esperada.

De igual manera, para el análisis estadístico del parámetro sesgo, tablas XXXV y XXXVI, los valores de t-student del sesgo fueron menores al t-crítico evaluado, por lo que podemos también decir que, no existe una diferencia significativa entre las concentraciones experimentales y la concentración esperada. Por tanto, las lecturas de concentración obtenidas utilizando las curvas de los estándares A y B tuvieron exactitud aceptable en términos de recuperación y sesgo.

Para el parámetro de repetibilidad se evaluaron los resultados de seis pruebas sucesivas bajo las mismas condiciones de análisis. En la tabla XLVI se observa que, para las concentraciones medidas en los estándares A y B, las desviaciones estándar experimentales fueron menores a las desviaciones estándar de la repetibilidad del método ASTM D3831 (ecuación No.7). Con esto se verificó que las lecturas de concentración realizadas tuvieron una precisión aceptable en términos de repetibilidad y cumplen con los requerimientos establecidos por el método.

Otra manera de evaluación se realizó mediante el análisis estadístico del parámetro de repetibilidad, tabla XXXVII, en donde se determinó que los coeficientes de variación experimentales fueron menores al criterio establecido para la repetibilidad del coeficiente de variación de Horwitz ( $CV_h/2$ ) y a los valores máximos esperados de la tabla IV, 7,3 % de 10 – 100 mg/L y 11 % de 1 –

10 mg/L. Por lo que las lecturas de concentración de manganeso en el espectrómetro son repetibles a nivel laboratorio.

Por consiguiente, el parámetro de reproducibilidad se evaluó comparando los resultados de las concentraciones medidas con las curvas de calibración de los estándares A y B. En la tabla XLVII se observa que, para las concentraciones evaluadas, las desviaciones estándar experimentales fueron menores a las desviaciones estándar de la reproducibilidad del método ATSM D3831 (ecuación No. 8). De esta manera se verificó que utilizar estándares independientes para realizar las mediciones, no afecta la precisión de la concentración en términos de reproducibilidad, cumpliendo con lo establecido en el método en cuestión.

En el análisis estadístico para el parámetro de reproducibilidad realizado en la tabla XXXVIII, se observa que los coeficientes de variación experimentales fueron menores al criterio establecido para reproducibilidad del coeficiente de variación de Horwitz ( $2 * CV_h/3$ ), y a los valores máximos esperados de la tabla V, 11% de 10 – 100 mg/L y 16 % de 1 – 10 mg/L. Por lo que las lecturas de concentración de manganeso son reproducibles a nivel laboratorio.

## CONCLUSIONES

1. Se determinó que los límites de detección y cuantificación del método ASTM D3831 en el espectrómetro Perkin Elmer 3110 fueron de 0,08 y 0,026 mg Mn/L, respectivamente.
2. Se obtuvo un comportamiento lineal en las curvas de calibración evaluadas ( $R = 0,9996$ ) utilizando el método ASTM D3831 y el espectrómetro Perkin Elmer 3110, para concentraciones de 0 a 40 mg Mn/L.
3. Se obtuvo una recuperación aceptable para las muestras fortificadas utilizando el método ASTM D3831, de acuerdo con el criterio esperado de la tabla III (80 – 110 %) y con los valores experimentales (85,12 – 107,81 %).
4. Se obtuvo un sesgo aceptable para las muestras fortificadas utilizando el método ASTM D3831, de acuerdo con el criterio estadístico establecido por t-student (tablas XXXV y XXXVI). Por lo que no existen diferencias significativas entre la concentración esperada y la medida experimentalmente.
5. Se obtuvo una precisión aceptable en términos de repetibilidad para las lecturas experimentales de las muestras fortificadas, siendo su repetibilidad menor a las descritas en el método ASTM D3831 (tabla XLVI).

6. Se obtuvo una precisión aceptable en términos de reproducibilidad para las lecturas experimentales de las muestras fortificadas, siendo su reproducibilidad menor a las descritas en el método ASTM D3831 (tabla XLVII).
7. Se determinó estadísticamente que la recuperación de las muestras fortificadas no tuvo una desviación significativa respecto del cien por ciento esperado.
8. Se determinó que las mediciones realizadas con el método ASTM D3831 son repetibles y reproducibles en el laboratorio, de acuerdo con los valores de repetibilidad y reproducibilidad del coeficiente de variación de Horwitz en función de la concentración de manganeso (tablas XXXVII y XXVIII).
9. Fue posible la implementación del método ASTM D3831 para la determinación de manganeso en gasolina, verificando que sus parámetros de desempeño cumplieron con los criterios evaluados para un buen control de calidad.

## RECOMENDACIONES

1. Realizar evaluaciones periódicas del rendimiento del método ASTM D3831 para asegurar que los parámetros de desempeño sigan cumpliendo con los estándares de calidad.
2. Evaluar e implementar métodos analíticos alternativos que permitan la medición de compuestos de manganeso en gasolina.
3. Mantener las muestras de gasolina preparadas para el análisis de manganeso lejos de la exposición prolongada a la luz debido a que el MMT es un compuesto fotosensible.
4. Utilizar la misma concentración de comprobación para calibrar el rango de absorbancia en el equipo, para que las condiciones de operación del espectrómetro Perkin Elmer 3110 se apeguen en lo posible a los utilizados en este estudio.





## BIBLIOGRAFÍA

1. AOAC International. *Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements*. Edición actual. Rockville, MD, Estados Unidos: 2016. 80 p.
2. ASTM International. *Standard Test Method for Manganese in Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy*. Designación: ASTM D3831-12, 2017. 160 p.
3. BRANDÃO, Geisamanda. *Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GF AA*. Tesis de doctorado. Pontifica Universidad Católica de Río de Janeiro. Brasil: 2007. 200 p.
4. BUTCHER, David, et. al. *Speciation of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl by high-performance liquid spectrometry*. Revista Analytical Chemistry, Vol. 71. Alemania: 1999. 600 p.
5. CASTILLO, Patricia. *Estudio de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diésel mexicanos con etanol al 10 % y 15 % en volumen*. Tesis de maestría. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey. México: 2018. 130 p.
6. ENCALADA, Franklin & ÑAUTA, Pablo. *Incidencia del tipo de gasolinas, aditivos y equipos optimizadores de combustible comercializados en la ciudad de cuenca, sobre las emisiones*

*contaminantes emitidas al aire*. Tesis de pregrado. Universidad Politécnica Selesiana. Perú: 2010. 126 p.

7. GÓMEZ, Diego Mauricio. *Validación de la metodología por el método estándar 3111a - Absorción atómica para el análisis de metales pesados en muestras de aguas y aguas residuales*. Tesis de pregrado. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia: 2011. 160 p.
8. GÓRSKI, Wiesław. *MMT – dodatek przeciwstukowy do benzyny silnikowej*. Revista Nafta-Gaz. Polonia: 2010. 280 p.
9. 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]. <[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 7 de agosto de 2018].
10. LEITE, Clarice, et al. Direct determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, and Zn in ethanol fuel by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Energy&fuels*, Vol. 29, no. 11, 2015. 7358 - 7363 p.
11. Ministerio de Energía y Minas de Guatemala. *Nómina de productos petroleros con sus respectivas denominaciones, características y*

*especificaciones de calidad. Acuerdo Ministerial 364-2019. Guatemala: Diario de Centro América, 2019. 10 p.*

12. Oficina de las Naciones Unidas Contra la Droga y el Delito. *Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos.* Nueva York, Estados Unidos: 2010. 30 p.
13. OGA-GEC-016. *Política de Selección y Validación de Métodos de Ensayo.* Segunda revisión. Guatemala, 2018. 6 - 30 p.
14. ORTEGA, Marjorie. *Sustitución del solvente de dilución queroseno por n-decano para determinar hierro, plomo, manganeso en gasolinas por espectrometría-ICP.* Trabajo de graduación de Ing. Química. Universidad del Ecuador, 2015. 140 p.
15. PÉREZ, Max. *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 de Ing. Química. Universidad de San Carlos de Guatemala, 2014. 150 p.
16. The Perkin-Elmer Corporation. *Analytical methods for atomic absorption spectroscopy.* Estados Unidos: 1996. Manual No. 0303-0152. 100 p.
17. RAHMANI, Mashaallah y KAYKHAII, Massoud. *Determination of methylcyclopentadienyl-manganese tricarbonyl in gasoline and*

*water via ionic-liquid headspace single drop microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry.* Universidad de Sistan and Baluchestan. Irán: 2011. 425 p.

18. Reglamento Técnico Centroamericano. *RTCA 75.01.20:19. Productos de Petróleo. Gasolina Superior. Especificaciones.* 1era. Revisión, 2019. 23 p.
19. \_\_\_\_\_. *RTCA 75.01.19:19. Productos de Petróleo. Gasolina Regular. Especificaciones.* 1era. Revisión, 2019. 25 p.
20. SCHIFTER, Isaac; LÓPEZ, Esteban. *Usos y abusos de la gasolina.* Fondo de Cultura Económica. México: 1998. 110 p.
21. SKOOG, Douglas, HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy. *Principios de Análisis instrumental.* 5a ed. México: McGraw-Hill. 2001. 1 040 p.
22. TRIOLA, Mario F. *Estadística.* 9a ed. México: Pearson Educación, 2004. 736 - 742 p. ISBN: 970-26-0519-9.

## APÉNDICE

### Apéndice 1. Preparación de estándares de trabajo utilizando estándar A

Concentración del estándar CONOSTAN® (µg/g)	Peso de estándar (g)	Contenido de manganeso (mg)	Volumen de preparación (L)	Concentración de estándares de trabajo (mg/L)
1000	0,0261	0,0261	0,025	1,04
	0,0503	0,0503		2,01
	0,0757	0,0751		3,04
	0,1013	0,1013		4,05
	0,2511	0,2511		10,04
	0,5034	0,5034		20,13
	1,0042	1,0042		40,16

Fuente: elaboración propia.

### Apéndice 2. Preparación de estándares de trabajo utilizando estándar B

Concentración del estándar CONOSTAN® (µg/g)	Peso de estándar (g)	Contenido de manganeso (mg)	Volumen de preparación (L)	Concentración de estándares de trabajo (mg/L)
1000	0,0257	0,0257	0,025	1,03
	0,0512	0,0512		2,04
	0,0750	0,0760		3,00
	0,1012	0,1012		4,04
	0,2505	0,2505		10,02
	0,5009	0,5009		20,03
	1,0012	1,0012		40,04

Fuente: elaboración propia.

### Apéndice 3. Preparación de muestras fortificadas

Concentración del estándar CONOSTAN® (µg/g)	Peso de estándar (g)	Contenido de manganeso (mg)	Volumen de preparación (L)	Concentración de estándares de trabajo (mg/L)
1000	0,0633	0,0633	0,025	2,53
	0,3818	0,3818		15,27
	0,8835	0,8835		35,34

Fuente: elaboración propia.

### Apéndice 4. Adecuación de cristalería para absorción atómica

- Se lavó la cristalería con limpiador Extran® alcalino y agua destilada.
- Se prepararon soluciones al 10 % v/v de ácido clorhídrico y ácido nítrico.
- Se lavó la cristalería con ácido clorhídrico al 10 % v/v, utilizando una varilla de agitación con gendarme para una mejor limpieza.
- Posteriormente, se enjuagó generosamente con agua destilada para eliminar los rastros de ácido clorhídrico.
- A continuación, se aforó la cristalería con ácido nítrico al 10 % v/v, dejándola reposar por un día en una campana de extracción.
- Se enjuagó nuevamente generosamente con agua destilada eliminando todo rastro de ácido nítrico.
- La cristalería se dejó secando hasta eliminar todo rastro de humedad.
- Como último punto, la cristalería se colocó en un área aislada libre de contaminantes para su pronta disposición.

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 5. **Tratamiento de desechos de muestras de metil isobutil cetona con bromo**

- Colocar una cápsula de porcelana en un trípode de metal utilizando como base una rejilla de asbesto. Hacer esto en una campana de extracción.
- Llenar un cuarto del volumen de la cápsula con el residuo (se agregan pequeñas cantidades para asegurar que no se produzca una llama no controlable).
- Combustionar con ayuda de un fósforo.
- Supervisar hasta el decaimiento de la llama.
- Esperar a que la cápsula se enfríe a temperatura ambiente.
- Repetir los pasos anteriores hasta quemar toda la muestra.
- Colocar la cápsula dentro de una mufla a 800 °C para terminar de eliminar todo residuo resultante.

Fuente: elaboración propia.

Apéndice 6. **Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110**



Fuente: Laboratorios Técnicos, Ministerio de Energía y Minas.

Apéndice 7. **Estándares organometálicos de manganeso CONOSTAN® (estándares iguales, diferenciados por las letras A y B)**



Fuente: Laboratorios Técnicos, Ministerio de Energía y Minas.

Apéndice 8. **Adición de muestra de gasolina + solución 1:1 bromo/ ciclohexano a balones de 10 mL y aforo con metil isobutil cetona**



Fuente: experimentación en Laboratorios Técnicos, Ministerio de Energía y Minas.

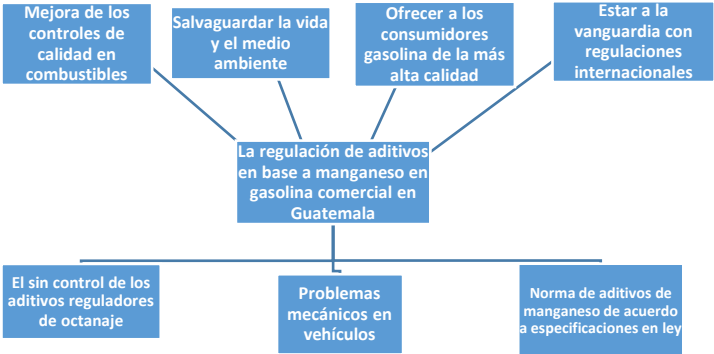


Apéndice 9. **Adecuación de los balones para evitar la exposición de cualquier tipo de fuente de luz**



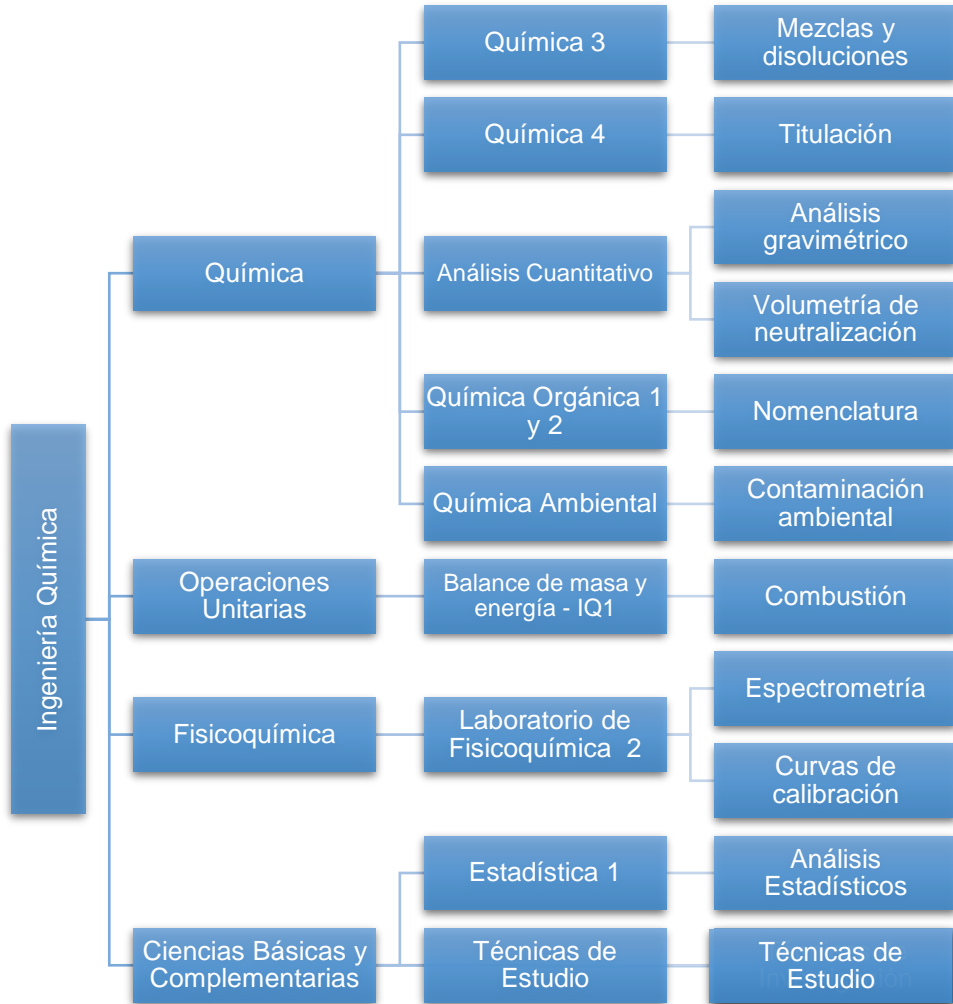
Fuente: experimentación en Laboratorios Técnicos, Ministerio de Energía y Minas.

Apéndice 10. **Árbol de problemas del diseño de investigación**



Fuente: elaboración propia.

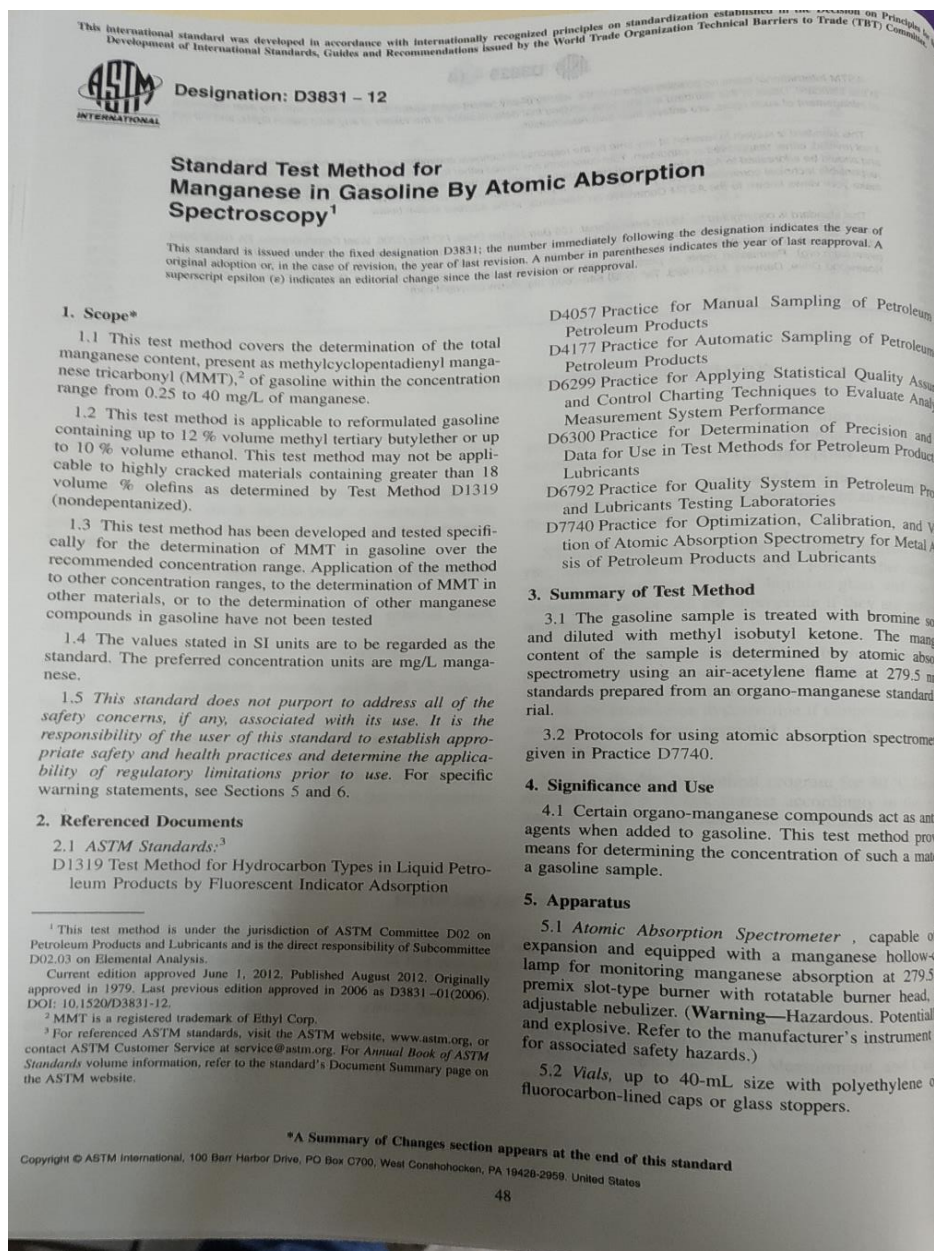
Apéndice 11. **Requisitos académicos del estudiante**



Fuente: elaboración propia.

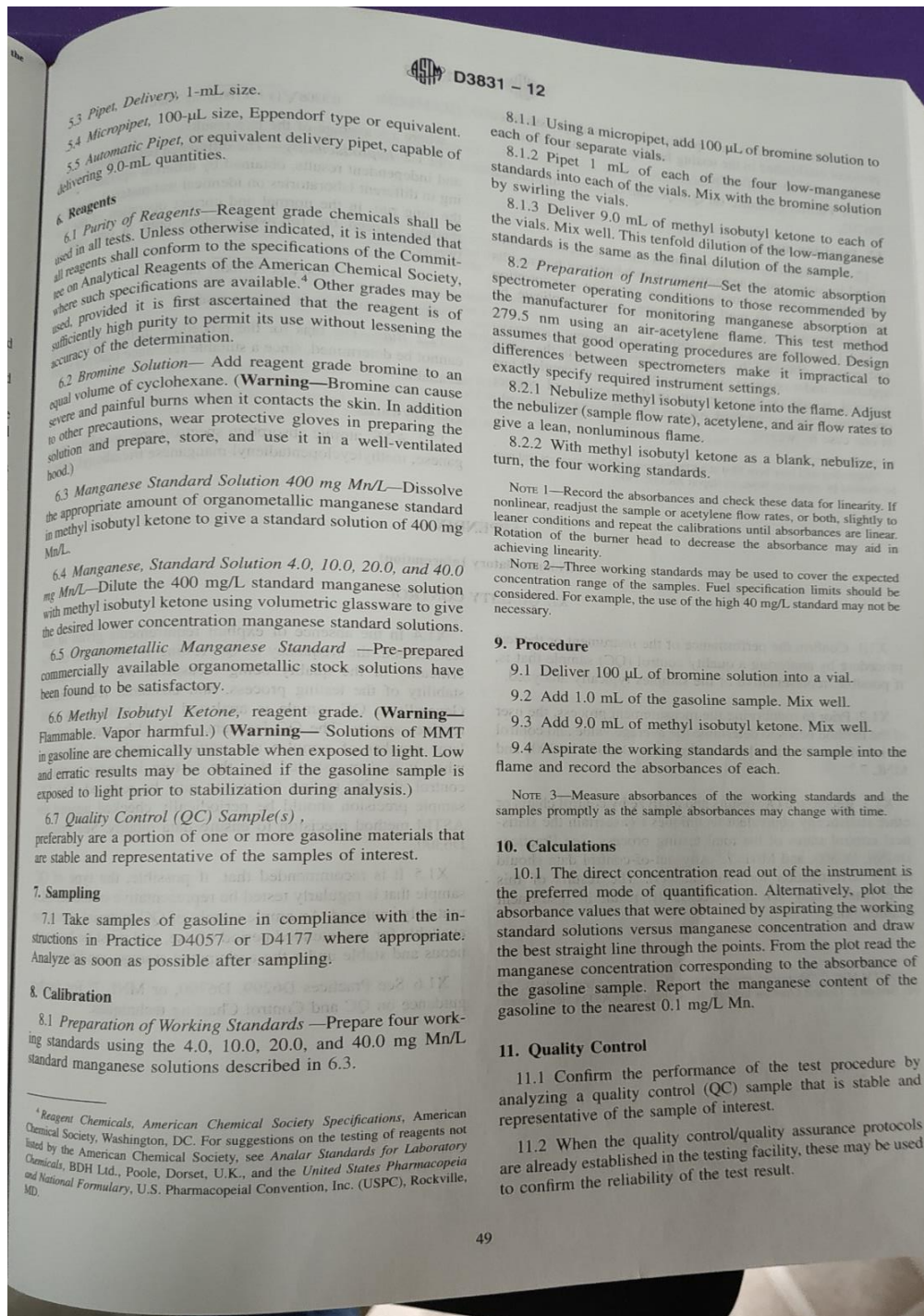
# ANEXOS

## Anexo 1. Método ASTM D3831 original, página 1



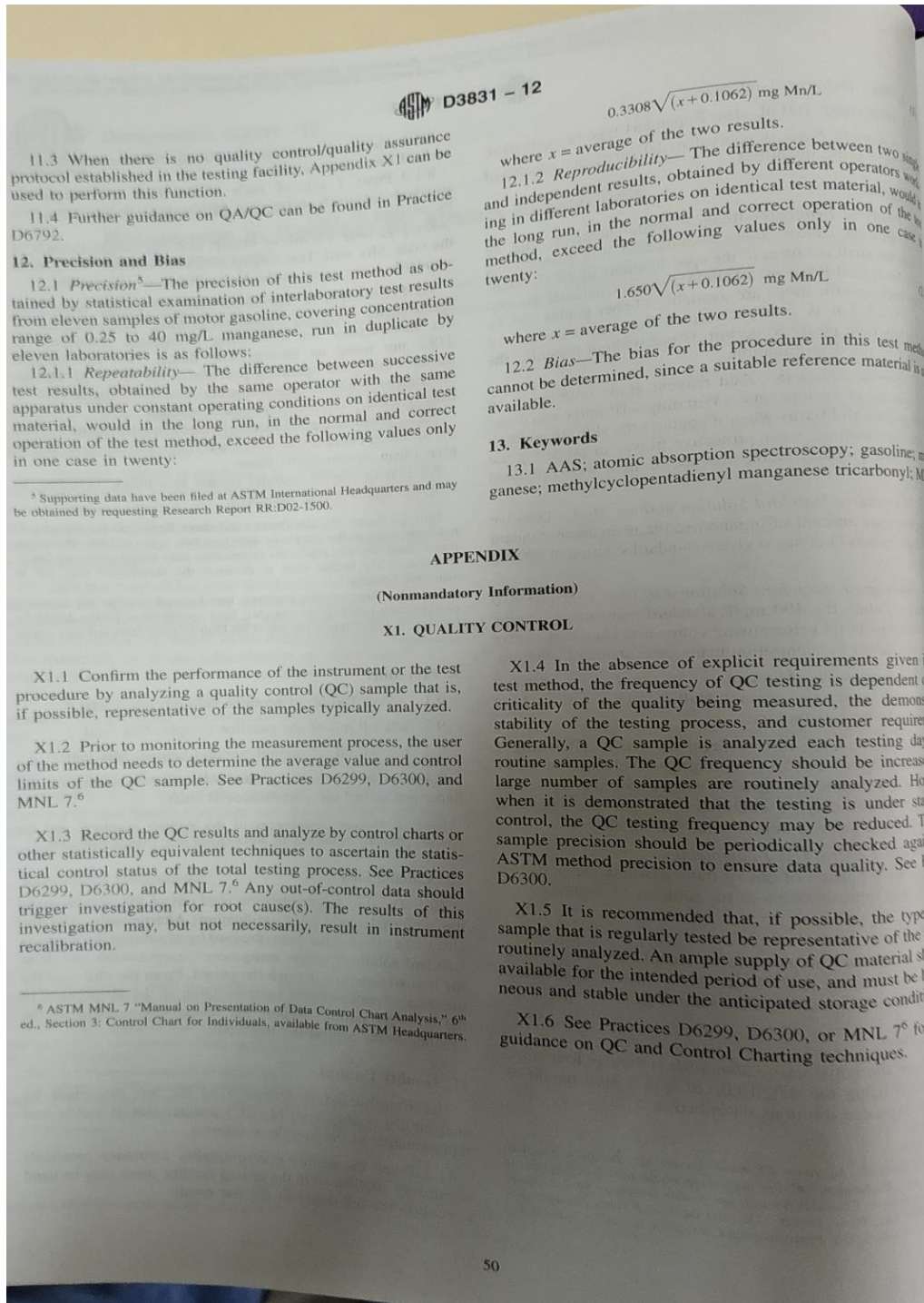
Fuente: Laboratorios Técnicos, Ministerio de Energía y Minas.

## Anexo 2. Método ASTM D3831 original, página 2



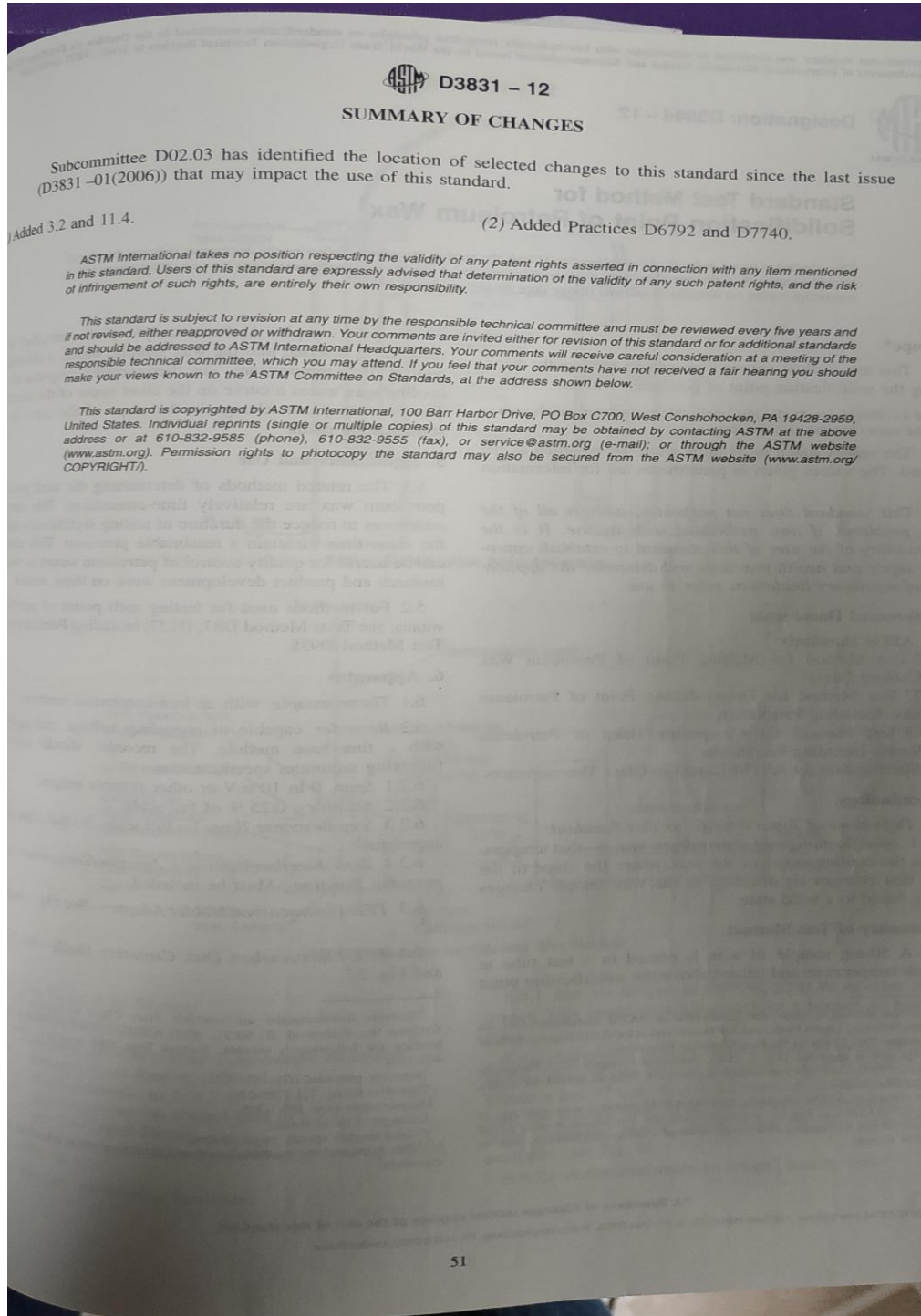
Fuente: Laboratorios Técnicos, Ministerio de Energía y Minas.

### Anexo 3. Método ASTM D3831 original, página 3



Fuente: Laboratorios Técnicos, Ministerio de Energía y Minas.

#### Anexo 4. Método ASTM D3831 original, página 4



Fuente: Laboratorios Técnicos, Ministerio de Energía y Minas.

## Anexo 5. Condiciones estándar de absorción atómica para manganeso

88 Standard Atomic Absorption Conditions for Mn

**Mn (25)**

**Standard Atomic Absorption Conditions for Mn**

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Relative Noise	Characteristic Concentration (mg/L)	Characteristic Concentration Check (mg/L)	Linear Range (mg/L)
279.5	0.2	1.0	0.052	2.5	2.0
279.8	0.2	0.77	0.067	3.0	5.0
280.1	0.2	0.88	0.11	5.0	5.0
403.1	0.2	1.1	0.51	25.0	---

1. Recommended Flame: Air-acetylene, oxidizing (lean, blue)
2. Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer or impact head will typically provide a 2-3 × sensitivity improvement.
3. Characteristic Concentration with a  $N_2O-C_2H_2$  flame at 279.5 nm: 0.28 mg/L

Fuente: The Perkin-Elmer Corporation. *Analytical methods for atomic absorption spectroscopy*. p. 88.

## Anexo 6. Cálculo de la concentración característica en equipos de absorción atómica

calibration curve.

**Characteristic Concentration vs. Detection Limit**

<b>Characteristic Concentration</b>	<p>Characteristic concentration in atomic absorption (sometimes called "sensitivity") is defined as the concentration of an element (expressed in mg/L) required to produce a signal of 1% absorption (0.0044 absorbance units). As long as measurements are made in the linear working range, characteristic concentration can be determined by reading the absorbance produced by a known concentration of the element, and solving the following equation:</p> $\text{Characteristic Concentration} = \frac{\text{Conc. of Std.} \times 0.0044}{\text{Measured Abs}}$ <p>The characteristic concentration values for each element at different primary wavelengths are listed in the Standard Conditions section. Knowing the expected characteristic concentration allows the operator to predict the absorbance range which will be observed for a known concentration range of the element of interest.</p>
-------------------------------------	---

Fuente: The Perkin-Elmer Corporation. *Analytical methods for atomic absorption spectroscopy*. p. 88.



Anexo 7. Valores críticos del coeficiente de correlación de Pearson  $r$

<b>TABLA A-6</b>		Valores críticos del coeficiente de correlación de Pearson $r$	
$n$	$\alpha = .05$	$\alpha = .01$	
4	.950	.999	
5	.878	.959	
6	.811	.917	
7	.754	.875	
8	.707	.834	
9	.666	.798	
10	.632	.765	
11	.602	.735	
12	.576	.708	
13	.553	.684	
14	.532	.661	
15	.514	.641	
16	.497	.623	
17	.482	.606	
18	.468	.590	
19	.456	.575	
20	.444	.561	
25	.396	.505	
30	.361	.463	
35	.335	.430	
40	.312	.402	
45	.294	.378	
50	.279	.361	
60	.254	.330	
70	.236	.305	
80	.220	.286	
90	.207	.269	
100	.196	.256	

Fuente: TRIOLA, Mario. *Estadística*. p.742.

Anexo 8. **Valores críticos de t-student**

<b>TABLA A-3</b>		Distribución t: Valores críticos t				
Grados de libertad	Área en una cola					
	0.005	0.01	0.025	0.05	0.10	
Grados de libertad	Área en dos colas					
	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	
1	63.657	31.821	12.706	6.314	3.078	
2	9.925	6.965	4.303	2.920	1.886	
3	5.841	4.541	3.182	2.353	1.638	
4	4.604	3.747	2.776	2.132	1.533	
5	4.032	3.365	2.571	2.015	1.476	
6	3.707	3.143	2.447	1.943	1.440	
7	3.499	2.998	2.365	1.895	1.415	
8	3.355	2.896	2.306	1.860	1.397	
9	3.250	2.821	2.262	1.833	1.383	
10	3.169	2.764	2.228	1.812	1.372	
11	3.106	2.718	2.201	1.796	1.363	
12	3.055	2.681	2.179	1.782	1.356	
13	3.012	2.650	2.160	1.771	1.350	
14	2.977	2.624	2.145	1.761	1.345	
15	2.947	2.602	2.131	1.753	1.341	
16	2.921	2.583	2.120	1.746	1.337	
17	2.898	2.567	2.110	1.740	1.333	
18	2.878	2.552	2.101	1.734	1.330	
19	2.861	2.539	2.093	1.729	1.328	
20	2.845	2.528	2.086	1.725	1.325	
21	2.831	2.518	2.080	1.721	1.323	
22	2.819	2.508	2.074	1.717	1.321	
23	2.807	2.500	2.069	1.714	1.319	
24	2.797	2.492	2.064	1.711	1.318	
25	2.787	2.485	2.060	1.708	1.316	
26	2.779	2.479	2.056	1.706	1.315	
27	2.771	2.473	2.052	1.703	1.314	

Fuente: TRIOLA, Mario. *Estadística*. p.742.