

MATERIAL SUPLEMENTARIO:

“Cumplimiento de los Requisitos Técnicos de ISO/IEC 17025 para el Ensayo de Contenido de Etanol en Alcohol Carburante.”

*Guzmán Ayala, Héctor Egidio**

Departamento de Química, Universidad del Valle
Ciudad Universitaria-Meléndez, Calle 13 No.100-00, A. A. 25360, Cali, Colombia

*e-mail: guzaya@gmail.com

Tabla A. Especificaciones para las condiciones ambientales en el ensayo del contenido de Etanol.

Equipo	Variable que Determina	Unidades	Temperatura Mínima (°C)	Temperatura Máxima (°C)	%Humedad Relativa Mínima	%Humedad Relativa Máxima	Observaciones	Otras medidas de seguridad
Cromatografo de gases GC-2010	Area/Altura	uV	18	28	50	60	Condiciones de instalación.	* Se debe instalar en una base firme. * Evitar la exposición prolongada a gases corrosivos y exceso de polvo.
			5	40	5	90	Condiciones de operación.	* Evitar campos magnéticos o eléctricos intensos. * La fuente de poder debe tener poco o ningún ruido.
			20	25	N.R	hasta 70	Condiciones óptimas de operación.	* Evitar la fluctuación severa de la temperatura ambiental durante la instalación. *Evitar luz solar directa. *Evitar vibraciones Fuertes.
Balanza XS-204	Peso	g	5	40	N.R	80	Hasta 30 °C, con descenso lineal hasta 50 % a 40 °C, sin condensación.	* Altura máxima sobre nivel del mar 4000 m.
Coulometro DL 32	Humedad	% m/m	5	40	N.R	80	a 40 °C.	*Evitar vibraciones Fuertes. * Evitar radiaciones solares directas. * Evitar campos magnéticos o eléctricos intensos.
Coulometro C30S	Humedad	% m/m	5	40	N.R	80	Sin condensación a 31 °C, con descenso lineal hasta el 50 % a 40 °C.	* Evitar vibraciones Fuertes. * Evitar radiaciones solares directas. * Evitar campos magnéticos o eléctricos intensos.

Tabla B. Repetibilidad del método ASTM D 5501 estimada por tres analistas a diferente concentración respectivamente.

CARTA DE CONTROL PARA LA REPETIBILIDAD DE ANALISTAS EN EL ENSAYO DE DETERMINACIÓN DE ETANOL POR GC ASTM D 5501:2016 (CONCETRACION BAJA)													
Analista	Réplicas	Contenido de Etanol (%masa)	Promedio (M)	Repetibilidad $2,1856 \cdot X - 0,6$ (x= % masa)	Diferencia entre resultados sucesivos.	Cumplimiento	Desviación estándar (S)	2S	3S	M+2S	M-2S	M+3S	M-3S
1	1	91,58	91,60	0,15	0,02	Cumple	0,0237	0,047	0,071	91,64	91,55	91,67	91,52
	2	91,57	91,60	0,15	0,01	Cumple	0,0237	0,047	0,071	91,64	91,55	91,67	91,52
	3	91,60	91,60	0,15	0,03	Cumple	0,0237	0,047	0,071	91,64	91,55	91,67	91,52
	4	91,57	91,60	0,15	0,03	Cumple	0,0237	0,047	0,071	91,64	91,55	91,67	91,52
	5	91,62	91,60	0,15	0,05	Cumple	0,0237	0,047	0,071	91,64	91,55	91,67	91,52
	6	91,63	91,60	0,15	0,01	Cumple	0,0237	0,047	0,071	91,64	91,55	91,67	91,52
	7	91,60	91,60	0,15	0,03	Cumple	0,0237	0,047	0,071	91,64	91,55	91,67	91,52
2	1	95,68	95,70	0,14	0,00	Cumple	0,0215	0,043	0,064	95,74	95,65	95,76	95,63
	2	95,69	95,70	0,14	0,01	Cumple	0,0215	0,043	0,064	95,74	95,65	95,76	95,63
	3	95,67	95,70	0,14	0,02	Cumple	0,0215	0,043	0,064	95,74	95,65	95,76	95,63
	4	95,69	95,70	0,14	0,02	Cumple	0,0215	0,043	0,064	95,74	95,65	95,76	95,63
	5	95,69	95,70	0,14	0,00	Cumple	0,0215	0,043	0,064	95,74	95,65	95,76	95,63
	6	95,73	95,70	0,14	0,04	Cumple	0,0215	0,043	0,064	95,74	95,65	95,76	95,63
	7	95,72	95,70	0,14	0,01	Cumple	0,0215	0,043	0,064	95,74	95,65	95,76	95,63
3	1	99,94	99,93	0,14	0,00	Cumple	0,0127	0,025	0,038	99,95	99,90	99,96	99,89
	2	99,91	99,93	0,14	0,03	Cumple	0,0127	0,025	0,038	99,95	99,90	99,96	99,89
	3	99,93	99,93	0,14	0,02	Cumple	0,0127	0,025	0,038	99,95	99,90	99,96	99,89
	4	99,92	99,93	0,14	0,01	Cumple	0,0127	0,025	0,038	99,95	99,90	99,96	99,89
	5	99,91	99,93	0,14	0,01	Cumple	0,0127	0,025	0,038	99,95	99,90	99,96	99,89
	6	99,93	99,93	0,14	0,02	Cumple	0,0127	0,025	0,038	99,95	99,90	99,96	99,89
	7	99,94	99,93	0,14	0,01	Cumple	0,0127	0,025	0,038	99,95	99,90	99,96	99,89

Material de referencia usado:

MRC: Mix 1 91,91% m/m. Lote 2100071305. Fecha de Vencimiento: 2020-08-09.

MRC: Mix 5 95,90% m/m. Lote 2100071301. Fecha de Vencimiento: 2020-08-09.

MRC: Dr. Ehrenstorfer 99,9% m/m. Lote 41222. Fecha de Vencimiento: 2021-04-29.

Tabla C. Precisión intermedia del método ASTM D 5501 estimada por cuatro analistas.

CARTA DE CONTROL PARA LA PRECISION INTERMEDIA CON CUATRO ANALISTAS EN EL ENSAYO DE DETERMINACIÓN DE ETANOL POR GC ASTM D 5501:2016													
Analista	Repetición	Contenido de Etanol (% masa)	Repetibilidad $2,1856 \cdot X - 0,6$ (x= % masa)	Diferencia entre resultados sucesivos.	Cumplimiento	Promedio	Desviación estándar (S)	2S	3S	M+2S	M-2S	M+3S	M-3S
1	1	97,71	0,14	0,13	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	2	97,70	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	3	97,71	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	4	97,70	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	5	97,72	0,14	0,02	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	6	97,72	0,14	0,00	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	7	97,71	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
2	8	97,78	0,14	0,07	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	9	97,80	0,14	0,02	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	10	97,80	0,14	0,00	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	11	97,82	0,14	0,02	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	12	97,82	0,14	0,00	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	13	97,82	0,14	0,00	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	14	97,83	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
3	15	97,77	0,14	0,06	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	16	97,78	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	17	97,73	0,14	0,05	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	18	97,71	0,14	0,02	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	19	97,71	0,14	0,00	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	20	97,76	0,14	0,05	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	21	97,71	0,14	0,05	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
4	22	97,83	0,14	0,12	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	23	97,82	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	24	97,83	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	25	97,83	0,14	0,00	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	26	97,84	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	27	97,83	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61
	28	97,84	0,14	0,01	Cumple	97,77	0,0537	0,107	0,161	97,88	97,67	97,93	97,61

Tabla D. Verificación de requisitos del método en cuanto a los equipos usados.

Equipo empleado en el Método Normalizado	Equipo empleado por el laboratorio	Se cumple el requisitos establecidos en el método de ensayo?
Cromatógrafo de Gases.	Cromatógrafo de gases GC-2010, con un inyector de vaporización Flash en caliente.	Si cumple el requisito.
Inyector de vaporización flash en caliente de vaporización instantánea, diseñado para proporcionar una inyección lineal y fraccionada de la muestra (por ejemplo, 200:1).	Inyector de vaporización Flash en caliente, AOC-20 marca Shimadzu.	Si cumple el requisito.
Dispositivos para control del gas de arrastre con precisión adecuada para proporcionar flujos de columna y ratas de división reproducibles; los dispositivos de control de presión y flujo deberán estar diseñados para alcanzar la velocidad lineal requerida en la columna utilizada.	Controles de gas marca AGA tipo W40B, con dispositivos e indicadores para el control.	Si cumple el requisito.
Detector de ionización de llama de hidrógeno (FID).	Detector de ionización de llama. FID.	Si cumple el requisito.

Tabla E. Verificación de requisitos del método en cuanto a materiales usados.

Material empleado en el Método Normalizado	Material empleado por el laboratorio	Se cumple el requisitos establecidos en el método de ensayo?
Jeringa para la inyección de la muestra líquida, para inyecciones de 0,1 a 0,5µL.	Jeringa para la inyección de la muestra líquida, para inyecciones de 0,1 a 0,5µL. Marca SGE.(syringe AOC 14717 1 OUL 63 FN SRS II AOC20).	Si cumple el requisito.
Dispositivos capaces de hacer inyecciones de 0,1 a 0,5µL son los adecuados.	Automuestreador AOC-20s, marca Shimadzu, con dispositivo capas de hacer inyecciones de 0,1 a 0,5µL.	Si cumple el requisito.
Columna tubular abierta de fase interna no polar con enlaces de polidimetilsiloxano (reticulado) de 150 m por 0,25 mm, con un espesor de película de 1,0 µm o de 100 m por 0,25 mm con un espesor de película de 0,5 µm.	Columna de fase interna no polar con enlaces de polidimetilsiloxano (reticulado) de 150 m por 0,250 mm, con un espesor de película de 1,00 µm, DB-1, marca Agilent Technologies.	Si cumple el requisito.
Viales de 1,5 mL con tapa y septum.	Viales de 1,5 mL con tapa y septum, marca Shimadzu, de Borosilicato tipo I clase A.	Si cumple el requisito.
Sistema electrónico de adquisición e integración de datos con capacidad de procesamiento de mínimo 80 picos/análisis, cálculo porcentual normalizado basado en el área del pico y usando factores de respuesta, identificación de componentes individuales basados en el tiempo de retención, capacidad de rechazo de ruido y de picos, corrección de la pendiente de la línea base positiva y negativa, compensación de sensibilidad de detección de pico para picos estrechos y amplios y, finalmente, capacidad de integración para picos no resueltos por caída perpendicular o rozamiento tangencial.	Software llamado GCsolution para la adquisición e integración de datos con capacidad de procesamiento de mínimo 80 picos.	Si cumple el requisito.

Tabla F. Verificación de requisitos del método en cuanto a los reactivos y soluciones usados.

Reactivos y soluciones empleados en el Método Normalizado	Reactivos y soluciones empleados por el laboratorio	Se cumple el requisitos establecidos en el método de ensayo?
Gas de arrastre: Helio o hidrógeno con una pureza mínima de 99,95%.	Gas de arrastre: Helio(grado 4,5), marca AGA o Cryogas.	Si cumple el requisito.
Gases para el detector: Hidrógeno y aire. La pureza mínima de los gases utilizados debe ser 99,95% para el hidrógeno. El aire debe ser grado libre de hidrocarburos. Se recomienda el uso de purificadores para los gases del detector.	Gases para el detector: hidrógeno(con pureza 99,995%) y Aire (Grado 4-7). Marca linde o Drogas, usan trampas para Oxígeno, Mezclas e hidrocarburos, marca SGE Analítica Sáciense en los gases del detector.	Si cumple el requisito.
Estándares para Calibración e Identificación: Se requieren patrones de todos los componentes a ser analizados. Deben ser de pureza conocida y libre de otros componentes a analizar.	Se utilizan Estándares para Calibración e Identificación, marca AccuStandars ASTM D-5501-12-SET los cuales contienen todos los componentes a ser analizados.	Si cumple el requisito.
Etanol: Etanol absoluto con una concentración mínima del 99,5% en masa. El contenido de metanol debe ser menos del 0,01% en masa.	Etanol: Etanol absoluto con una concentración mayor a 99,9% . Marca Merck.	Si cumple el requisito.
Metanol: (Advertencia: Inflamable y puede ser nocivo o fatal, si se ingiere o inhala). Con una pureza mínima del 99% en masa y libre de etanol.	Metanol: con una pureza mayor o igual 99,8%. Marca Merck.	Si cumple el requisito.
Heptano: (Advertencia: Inflamable y puede ser nocivo o fatal, si se ingiere o inhala).	Heptano con una pureza de 99,5%	Si cumple el requisito.
Diluyente de Hidrocarburo: n-octano o isooctano, usado para la preparación de estándares. El diluyente debe contener < 0,01% de heptano, etanol o metanol.	Isooctano marca Merck grado cromatográfico.	Si cumple el requisito.
Mezcla de Linealidad: una mezcla de composición conocida que contenga 10 a 20 hidrocarburos variando de C5 a C11, utilizado para el ensayo de linealidad por inyector Split.	Se utilizan Estándares para Calibración e Identificación, marca AccuStandars ASTM D-5501-12-SET los cuales contienen todos los componentes a ser analizados.	Si cumple el requisito.

Tabla G. Verificación de requisitos del método en cuanto al procedimiento de medición.

Procedimiento del Método Normalizado	Procedimiento empleado por el laboratorio	Se cumple el requisitos establecidos en el método de ensayo?
Técnica de Inyección: es crítica tanto para la precisión como para la exactitud.	El Laboratorio con el auto inyector automático garantiza buenos resultados de la precisión y la exactitud.	Si cumple el requisito.
Inyección automática es necesaria para lograr la mejor precisión.	El Laboratorio cuenta con un auto inyector automático con esto se logra mejor precisión	Si cumple el requisito.
Goteos en el inyector, típicamente en la septa o en otro sello del inyector, causarán una distorsión de la muestra, coleo y sangrado en la línea base.	El Laboratorio cambia la septa del inyector cada 100 inyecciones con esto evita goteos y distorsión de la muestra, coleo y sangrado en la línea base.	Si cumple el requisito.
Una jeringa de mantenimiento deficiente (tales como la que es "pegajosa" o deja de ser hermética a los gases) también dará inyección inconsistente.	El Laboratorio chequea periódicamente la jeringa.	Si cumple el requisito.
Las botellas de disolvente en el automuestreador y de los desechos deberán mantenerse limpias. Los residuos en insertos/septas de los viales pueden recoger residuos que se depositan en la jeringa y contaminan la muestra.	El Laboratorio mantiene los viales de disolvente en el automuestreador y de los desechos limpios. Se evitan los residuos en insertos/septas de los viales para que no se depositen en la jeringa y contaminen la muestra.	Si cumple el requisito.
Una línea base inestable puede ser el resultado de fugas del inyector / detector, sangrado de la columna, y una mala calidad del gas portador. Se recomienda un mantenimiento de rutina de la septa, el liner y de la jeringa para reducir las fugas y evitar el arrastre. Para evitar sangrado de la columna, se necesita una columna correctamente acondicionada. El agua inyectada dentro de la columna también puede conducir a sangrado de la columna. Mantenga el sistema seco mediante la realización de análisis rutinario de un blanco o corridas de "bake-out". No se debe exceder la máxima temperatura de la columna. Para mantener la calidad del gas portador, se recomienda el uso de filtros de gas suplementarios que eliminan la humedad, el oxígeno, y los hidrocarburos.	El Laboratorio garantiza una línea base estable, previniendo fugas del inyector / detector, sangrado de la columna, y una mala calidad del gas portador. Por esto se hace cambio de la septa del inyector cada 100 inyecciones, cambio de Lynner cada 50 inyecciones, se un chequeo de la jeringa revisando el émbolo. La columna se acondiciona antes de cualquier ensayo haciendo lavados con solvente o blanco, se utilizan filtros de gas suplementarios que eliminan la humedad, el oxígeno, y los hidrocarburos.	Si cumple el requisito.

La colocación de la columna en el detector es crítica para la forma del pico y la detección de compuestos pesados.	La colocación de la columna en el detector es crítica para la forma del pico y la detección de compuestos pesados.	Si cumple el requisito.
Cambios en la calidad del gas y fluctuaciones en la presión, pueden conducir a una variabilidad en la respuesta del detector. Un sistema estable de suministro de gas y unos filtros purificadores de gas en el detector, son necesarios para un óptimo rendimiento. Se necesitan filtros de gas Detector / purificadores y un sistema de suministro de gas estable para un rendimiento óptimo.	El laboratorio tiene dos proveedores para los gases especiales, se piden los informes de ensayos para la conformidad del producto evitando así cambios en la calidad del gas, las presiones de los gases se verifican para prevenir fluctuaciones en la presión, ya que conducen a variabilidad en la respuesta del detector. se tienen medidores en el primer piso, y en el tercero para garantizar un sistema estable de suministro de gas, se utilizan filtros para los gases en el detector.	Si cumple el requisito.
Debido a que este método de ensayo D5501 es un análisis normalizado, todos los picos se deben integrar para dar un resultado preciso. Los parámetros de integración deberán ser adecuados para recoger incluso pequeños picos que eluyen al final del cromatograma. El etanol deberá ser integrado a través de toda la longitud de la cola. Si la integración corta la cola, la proporción del pico que está integrando hará que varíe la concentración. Use la técnica Skimming tangencial para integrar cualquier pico que esté montado. La única manera de asegurar que un cromatograma está correctamente integrado es a través de la inspección visual.	El Laboratorio sabiendo que este es un método normalizado, integra todos los picos para dar un resultado preciso. para recoger incluso pequeños picos que eluyen al final del cromatograma. El etanol se integra a través de toda la longitud de la cola. evitando variación en la concentración. Se utiliza la técnica Skimming tangencial para integrar el pico que se forma en la cola del Etanol. El laboratorio se asegura que los cromatograma están correctamente integrados mediante la inspección visual.	Si cumple el requisito.
Se necesitan estándares de calibración precisos para generar resultados precisos. Los errores típicos incluyen fallas de compensación por la pureza y el contenido de agua, errores de cálculo, y una pobre técnica de preparación.	El Laboratorio utiliza estándares de calibración precisos para generar resultados precisos. Comprados a entidades que trabajan bajo la norma ISO/IEC 17025.	Si cumple el requisito.
Una conciencia analítica es la mejor herramienta para asegurar una determinación exacta y precisa.	El Laboratorio trabaja con una conciencia analítica, sin caer en la rutina. Se evalúa que los analistas mantengan la competencia en esta técnica analítica mediante listas de chequeo y Aseguramiento de la Calidad de Resultados.	Si cumple el requisito.

Tabla H. Lineamientos para determinar el intervalo de calibración del cromatógrafo.

CRITERIOS	ACTIVIDADES
Recomendación del fabricante	Por cada instrumento verificar en los manuales y con el proveedor de la marca las recomendaciones acerca de intervalos de calibración adecuados, la incertidumbre y los errores máximos permisible para el instrumento, también acerca del comportamiento con las matrices que usamos en el laboratorio. Se puede complementar con la capacitación en metrología que se va a realizar.
Incertidumbre requerida del instrumento	
Errores máximos permisibles	
Influencia de la cantidad medida y tipo de muestra	
Uso del equipo (severidad)	Determinar por instrumento la severidad del uso catalogándolo como uso bajo, medio o alto (se puede estimar entre todos).
Condiciones ambientales	El estudio del impacto ambiental sobre el desempeño de los instrumentos ya está y se tiene soportes de que las condiciones ambientales se mantienen constantes normalmente dentro de la zona restringida del laboratorio (smart graph).
Recompilación de datos sobre instrumentos similares (conocimiento de intervalos usados en otros laboratorios)	Visitar otros laboratorios con instrumentos similares para consultar su intervalo y si tienen estudio de la determinación de este intervalo, incertidumbres, errores.
Comportamiento historico de la deriva de las calibraciones realizadas.	Reunir los datos de la deriva e incertidumbre de las calibraciones realizadas para conformar el historico y tenerlo como soporte que en el intervalo de calibración utilizado se mantiene constante y en un valor aceptable. Dicho valor aceptable debe salir de las recomendaciones y/o de la capacitación en metrología.
Verificación de la calibración actual con respecto a la anterior.	Verificar que el error de la medición para cada instrumento determinado en la calibración sea inferior al 80% del error máximo permisible de la medición, si cumple, el intervalo se podría ampliar; si lo excede, el intervalo se debería reducir.

Tabla I. Ensayo de duplicados.

Fecha	Muestra Contenido de Etanol (%m/m)	Duplicado Contenido de Etanol (%m/m)	Repetibilidad según Norma ASTM D-5501:2012(2016)	Diferencia de lecturas	Cumplimiento	Analista
2018-01-02	97,60	97,59	0,14	0,01	Cumple	4
2018-01-15	97,40	97,40	0,14	0,00	Cumple	3
2018-01-29	98,12	98,20	0,14	0,08	Cumple	2
2018-02-12	97,84	97,90	0,14	0,06	Cumple	4
2018-02-26	97,47	97,44	0,14	0,03	Cumple	4
2018-03-12	97,34	97,40	0,14	0,06	Cumple	2
2018-03-14	97,55	97,54	0,14	0,01	Cumple	4
2018-03-26	97,48	97,53	0,14	0,05	Cumple	2
2018-04-09	97,70	97,68	0,14	0,02	Cumple	3
2018-04-23	97,77	97,79	0,14	0,02	Cumple	1
2018-05-07	98,21	98,21	0,14	0,00	Cumple	3
2018-05-21	100,00	100,00	0,14	0,00	Cumple	3
2018-06-05	97,70	97,73	0,14	0,03	Cumple	3
2018-06-18	97,64	97,65	0,14	0,01	Cumple	3
2018-07-03	97,87	97,90	0,14	0,03	Cumple	4
2018-07-16	97,77	97,78	0,14	0,01	Cumple	1
2018-07-30	97,84	97,80	0,14	0,04	Cumple	2