



LIMARIE CINTRÓN IRIZARRY

*Servicios de Consultoría y Asesoría en Química*

[limariecintron.qc@gmail.com](mailto:limariecintron.qc@gmail.com)

*Ponce, Puerto Rico*

# Reporte de Evaluación Técnica

---

*A Data de Análisis y Documentos del Laboratorio Alchem*

*26 de enero de 2016*

*Lcdo. César López Cintrón*

*Oficial Investigador Comisión Especial Compra y*

*Uso del Petróleo por la Autoridad de Energía Eléctrica*

---

## Tabla de Contenido

	Páginas
<b>Introducción</b>	1
<b>Justificación</b>	2
<b>Evaluación</b>	
<b>1- Calibración</b>	3
<i>1.1 Estándares de Calibración</i>	3-4
<i>1.2 Calibración del Instrumento</i>	4-6
<b>2- Control de Calidad</b>	6
<i>2.1 Programa de Control Estadístico</i>	6
<i>2.2 Precisión y Desviación</i>	6-7
<b>Conclusión</b>	8
<b>Exhibits</b>	

# Reporte de Evaluación Técnica a Data de Análisis y Documentos del Laboratorio Alchem

PRESENTADO A LA

*Comisión Especial para el Estudio de las Normas y Procedimientos Relacionados  
con la Compra y Uso de Petróleo por la Autoridad de Energía Eléctrica*

## Introducción

La *Comisión Especial para el Estudio de las Normas y Procedimientos Relacionados con la Compra y Uso de Petróleo por la Autoridad de Energía Eléctrica* (en adelante, Comisión Especial) fue creada con el propósito de estudiar e investigar sobre los trámites de compra y uso del petróleo de la Autoridad de Energía Eléctrica de Puerto Rico (“AEE”), así como auscultar las posibilidades de fallas administrativas y/o violaciones de normas y procedimientos de las personas que intervinieron en los procesos de compra y manejo de los combustibles derivados del petróleo adquirido para la AEE.

Las agencias reguladoras de índole ambiental, como la Junta de Calidad Ambiental del Estado Libre Asociado de Puerto Rico (“JCA”) y la Agencia de Protección Ambiental Federal de los Estados Unidos (“USEPA”, siglas en inglés) requieren que los combustibles adquiridos y utilizados en las unidades generatrices de electricidad de la AEE sean muestreados y analizados para determinar la calidad de los mismos y el cumplimiento de las regulaciones ambientales. Estos métodos de prueba deben ser realizados por laboratorios acreditados, ya sean privados o el laboratorio interno de la AEE, que sigan las disposiciones y requisitos de los diferentes métodos técnicos de prueba y muestreo desarrollados y aprobados por la *American Society for Testing and Materials (“ASTM”)*, actualmente conocida como *ASTM International*. La División de Protección Ambiental y Confiabilidad de Calidad de la AEE es quien se encarga de certificar las compañías que le proveerán servicios tanto de muestreo, medición de barcasas y tanques como los laboratorios que realizan los análisis de calidad.

## Justificación

Como parte de las investigaciones realizadas por la Comisión Especial se encuentran los laboratorios que realizan los análisis de calidad al combustible adquirido y utilizado por la AEE. Al entrar más de lleno a la información técnica y específica de los laboratorios contratados y demás áreas relacionadas, fue necesario la evaluación y análisis de data, documentos y resultados de pruebas realizadas al combustible residual número 6, específicamente a los análisis relacionados a la determinación del contenido de azufre con relación a varios cargamentos de barcasas que contenían concentraciones de azufre mayor al límite máximo permitido (0.50 % por peso). Esta evaluación técnica encomendada fue realizada tomando como referencia las disposiciones de los métodos de prueba aplicables del ASTM, en específico el método ASTM D4294 (*Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*) el cual es requerido por la AEE como parte de los contratos de suministro de combustible y por la agencias reguladoras locales, estatales y federales de índole ambiental, como la JCA y la USEPA, para la determinación del cumplimiento con los límites y especificaciones establecidos, regulaciones y leyes relacionados al contenido de azufre en derivados de petróleo. Para ésta evaluación se utilizó la versión del año 2010, aprobada el 15 de febrero y publicada en marzo del mismo año. En adición se utilizó como referencia el Protocolo de Verificación de Calidad y Cantidad de los Combustibles de la Autoridad de Energía Eléctrica.

Esta evaluación técnica está basada específicamente en la data y documentos evaluados del Laboratorio Alchem.

## Evaluación

De la evaluación realizada a la data de análisis y documentos del laboratorio Alchem de acuerdo a los requerimientos del método ASTM 4294-10, se presentan los siguientes hallazgos y observaciones:

### 1. Calibración

#### 1.1 Estándares de Calibración (Artículos 9.1 y 9.2)

1.1.a Los artículos 9.1.5 y 9.2.1 del método ASTM 4294 establecen que se tiene la alternativa de adquirir estándares comercialmente disponibles y que estén debidamente certificados por una organización o instituto nacional de metrología responsable como lo son el *Standard Reference Materials* (SRM) y el *National Institute of Standards and Technology* (NIST), entre otros. En la evaluación realizada a la data y documentos del Laboratorio, las curvas de calibración fueron generadas con estándares de "Sulfur in Fuel Oil" ,Lote # 111009 de la compañía Analytical Services, Inc., preparados el 19 de noviembre de 2009. Según el certificado de análisis, la vigencia de los mismos era de dos(2) años sin ser abiertos (hasta 19 de noviembre de 2011) ó de un(1) año después de ser abiertos(hasta 19 de noviembre 2010) (Ver Exhibit #1). Incluido entre los documentos, se encuentra el certificado de análisis de los estándares utilizados para las curvas de calibración pero en matriz " Sulfur in Diesel Fuel" para las muestras de Diesel No.2 (Ver Exhibit #2).

1.1.b El artículo 9.1.4 del método ASTM 4294 establece que se preparen los estándares de calibración utilizando uno o más de los tres rangos sugeridos en la Tabla 4 del método, de acuerdo al nivel de azufre en las muestras a ser analizadas. Siendo 0.50 % por peso el límite regulatorio para las muestras de "Fuel Oil" Número 6, el rango a ser aplicado en éste caso sería el de 0.10 – 1.00 % por peso, donde muy claramente se incluye entre los estándares sugeridos utilizar la concentración de 0.500%. La Nota 10 del mismo artículo menciona que, si se desea, se pueden analizar estándares **adicionales**, pero **que sean concentraciones entre los que están ya listados en la Tabla 4** y **no** que se excluyan éstos (énfasis nuestro). Según la evaluación de la data sometida de las curvas de calibración del laboratorio (Tabla de años 2010-2014) encontramos que:

1-En casi todas las calibraciones sustituyeron el estándar de 0.25% por un estándar de 0.30%. Sólo en la calibración del día 17 de marzo de 2011 utilizaron el estándar de 0.25%.

2- En varias calibraciones sustituyeron el estándar de 0.10% por un estándar de 0.03%.

3- La mayoría de las curvas de calibración las realizaron utilizando seis(6) estándares con excepción de los días 4 de octubre de 2010 y 23 de noviembre de 2010 que utilizaron cinco(5) estándares.

Ver Exhibit #3 para ver un resumen de los detalles expuestos en los puntos del 1 al 3 para todas las calibraciones años 2010 al 2014.

### 1.2 Calibración del instrumento (Artículo 9.3)

1.2.a El artículo 9.3 del método ASTM 4294 establece que el instrumento se calibre para el rango apropiado según aparece en la Tabla 4 del mismo, siguiendo las instrucciones del fabricante. Típicamente, el procedimiento de calibración envuelve el ajuste del instrumento para producir las lecturas de azufre por medio de las intensidades de rayos X, seguido de las medidas de los estándares con concentraciones conocidas. Se debe realizar una (1) lectura de cada estándar con un tiempo de conteo de 100 segundos según la Tabla 5 del método, con la excepción de los estándares de 100 mg/kg ó menos (0.0100 % peso) que se deben analizar en duplicado. A pesar de que el método no establece una frecuencia en particular para correr las calibraciones, el mismo establece medios para que el laboratorio pueda demostrar y asegurar que el sistema de medición del instrumento se encuentra en control estadístico y determinar cuando debe correr una nueva calibración. Esto se contempla más a fondo en el artículo 15. *Control de Calidad* del método. Según la evaluación de la data sometida por el laboratorio de los resultados de azufre, se observó que:

1- Según la Sección 9.3 del Método (*Instrument Calibration*) dice que se obtenga solo una lectura de cada estándar. Según la data, el laboratorio realiza tres (3) lecturas de cada estándar y luego el equipo calcula la lectura promedio de las tres al efectuar las curvas de calibración. Efectúan el mismo procedimiento al analizar las muestras, hacen tres lecturas de la muestra y el equipo calcula el promedio de las tres la cual se utiliza para el resultado final.(Ver Exhibit #4 como ejemplo).

2- El día 5 de agosto de 2010, Bioanalytical realiza una curva de calibración en Cal#4 por concepto de mantenimiento preventivo del equipo. Ellos utilizaron cinco estándares con concentraciones de 0.1100, 0.510, 1.0400, 1.9800 y 3.9400 % por peso para realizar la curva en el Cal#4. Cada uno de los estándares fue leído una sola vez. (Ver Exhibit #5). No se encontró ninguna muestra analizada bajo este Cal#4.

3- Durante el año 2010, solo utilizaban los canales de calibración #5 y #1 para realizar las curvas de calibración y analizar muestras de Fuel Oil No.6 (Ver Exhibit #3 para detalles). Por el

contrario, el día 15 de diciembre de 2010, personal de la compañía AmSpec (Sr. Bobby Powel) realiza una curva de calibración en el Cal#3 del equipo utilizando los estándares de 0.10, 0.25, 0.50, 0.70, 1.00, 2.00, 3.00% por peso de azufre (Notar que añaden un estándar de 3.0% el cual no es necesario para el rango de las muestras de Fuel Oil No.6 según la Tabla 4 del método D4294). Según informó el Sr. Matthew Reilly, Director de Operaciones del Laboratorio de Amspec, el propósito de enviar unas muestras y hacer estos procedimientos era para comprobar la proficiencia del laboratorio Alchem y compararlo con otros laboratorios que analizan muestras de este tipo en representación de ellos (Ver Exhibit #8). En un comunicado de correo electrónico, el Sr. Powel menciona al Sr. Malcom Vella, que con esta recalibración se re-analizaron unas muestras ya reportadas que habían dado resultados fuera de especificación (mayor de 0.50%). Los valores reportados por Alchem fueron 0.52 y 0.51%. El Sr. Powel menciona que en el re-análisis luego de la re-calibración el resultado fue de 0.49% tres veces y 0.50% la cuarta vez. (Ver Exhibit #6 para detalles). A raíz de este cambio en la curva de calibración y el haber utilizado muestras de la Autoridad de Energía Eléctrica (Autoridad) para hacer las pruebas, el Comité Auditor de Combustible de la Oficina de Auditoría Interna de la Autoridad, al enterarse, llevó a cabo una reunión con la gerencia de Alchem el día 16 de diciembre de 2010 expresando su preocupación por las modificaciones en la forma de trabajo previamente acordados para los análisis de azufre de las muestras de la Autoridad y documentaron unos acuerdos (Ver Exhibit #7 para detalles). Luego de este evento, se observa que varias muestras de la Autoridad fueron analizadas utilizando la curva que realizó AmSpec en Cal#3, esto por requerimiento y autorización del Sr. Francis W. Martínez, Director de Operaciones de Alchem y el Sr. Carlos Negrón (Ver Exhibits #9 y Exhibit# 10 para detalles). Se puede observar en los resultados, que al utilizar la Curva Cal#3, las muestras que regularmente tendían a salir fuera de especificaciones (regularmente Barge Tennessee), comenzaron a arrojar resultados dentro de las especificaciones (específicamente a final del mes de diciembre de 2010 y durante el mes de enero de 2011). Posibles causa para éste comportamiento de disminución de concentración se puede deber a que la nueva curva de calibración en Cal#3 contiene un estándar adicional de 3.0%, el cual no lo tenían las curvas de Cal#5 y Cal#1 que utilizaba normalmente Alchem. En adición, los estándares que utilizaron para realizar la Cal#3, su matriz era a base de Residual Oil según comenta el Sr. Powell (Ver Exhibit #3), mientras que los de Alchem eran a base de Mineral Oil. (Cabe mencionar que el Mineral oil está aprobado por el método D4294 y se encuentra listado en la Tabla 2 " Matrix Diluents" del mismo). Este efecto de disminución de los valores de azufre al utilizar la curva de Cal#3 quedó demostrado en unas pruebas que hicieron el día 12 de enero de 2011 utilizando el mismo estándar de 0.50% y el RR de Amspec, como si fueran muestras y los analizaron por

las tres curvas de calibración, Cal#1, Cal#5 y Cal#3. Se puede observar que los valores de ambas muestras dan más bajos al analizarlos en la curva Cal#3.(Ver Exhibit # 13 para detalles)

## 2. Control de Calidad

### 2.1 Programa de Control Estadístico (Artículo 15)

El artículo 15.1 del Método ASTM 4294 establece que es recomendable que cada laboratorio establezca un programa para asegurar que el sistema de medición descrito en el método se encuentre en control estadístico. Una parte del programa puede consistir en el uso regular de gráficas de control con muestras de control de calidad ("QC samples"). Se recomienda que el tipo de "QC Sample" a ser analizado sea representativo de muestras de laboratorio típicas según lo define la Práctica ASTM D6299.

De la documentación sometida por el laboratorio hasta esta fecha, no se pudo evidenciar si llevaban una bitácora de datos donde se documentara los valores de los "QC samples" y la preparación de "Control Charts" que demostrara que el sistema se encontraba en control estadístico. Por tal razón, no se puede emitir opinión al respecto. En la evaluación realizada a la data del laboratorio, se pudo observar lo siguiente:

2.1.a Participaban en Programa de "Laboratory Cross Check" de la ASTM donde analizaban muestras "Round Robin" con valores conocidos para demostrar proficiencia en el análisis de azufre por el Método D4294 y compararlos con otros laboratorios.(Ver Exhibit# 11)

2.1.b Al principio de las secuencias de análisis de muestras, analizan dos y tres estándares, regularmente el estándar de 0.50% y el de 0.70%, pero no identifican los mismos si son utilizados como "QC Sample" o si son "Calibration Check Sample" (Ver Exhibit # 12). Cabe mencionar, que tanto los "Calibration Check Samples" como los "QC Samples" no pueden ser utilizados en la generación de la curva de calibración, o sea, deben ser muestras ó estándares diferentes (refiérase al artículo 7.10 y 7.11 del Método D4294 para más detalle).

### 2.2 Precisión y Desviación (Artículo 16)

El artículo 16.1.1 del Método ASTM 4294 establece que la **Repetibilidad ( $r$ )** es la diferencia entre **resultados de análisis sucesivos obtenidos por el mismo operador, con el mismo aparato medidor bajo condiciones constantes de operación** en el análisis de un mismo material haciendo el uso correcto y normal de operación del método de análisis (énfasis nuestro). En adición, el artículo 16.1.2 del método establece que la **Reproducibilidad ( $R$ )** es

la diferencia entre **dos resultados únicos e independientes obtenidos por diferentes operadores en diferentes laboratorios en el análisis de materiales idénticos** haciendo el uso correcto y normal de operación del método de análisis (énfasis nuestro).

De la documentación sometida por el laboratorio hasta la fecha, no se pudo evidenciar si llevaban bitácora de datos donde se documentara los cálculos de Repetibilidad o Reproducibilidad del proceso de operación del equipo. Por tal razón, no se puede emitir opinión al respecto.

## Conclusión

En base a la evaluación de la data del laboratorio, las observaciones y hallazgos que han sido anteriormente expuestos, podemos resumirlo en los siguientes puntos críticos de desviación de la metodología:

- ❖ Utilización de estándar 0.30% en lugar de utilizar el de 0.25% por peso de azufre.
- ❖ Sustitución temporal del estándar de 0.10% por un estándar de 0.03%.
- ❖ Variación temporal en la cantidad de estándares utilizados para generar las calibraciones.
- ❖ No identifican los “QC Samples” y los “Calibration Check Samples” en las secuencias de análisis de muestras.
- ❖ Cambio de calibración, manejo de equipo y manejo de muestras de clientes (en este caso de la Autoridad de Energía Eléctrica) por medio de terceros (no empleados de Alchem) que no estaban autorizados para manipular ni analizar las mismas.
- ❖ No hay evidencia de Programa de Control Estadístico y de Calidad, ni de cálculos de Repetibilidad y Reproducibilidad por concepto de determinación de la precisión y exactitud del método.

Podemos ver que aunque no son muchas las desviaciones a la metodología, las mismas pudieron afectar la calibración del equipo y por ende los análisis de muestras. Muchas de estas deficiencias pudieron haber sido detectadas y mejoradas manteniendo auditorías frecuentes del Departamento de Control de Calidad y estableciendo un programa de Control Estadístico para el método. Un error craso fue el permitir a terceros realizar curvas de calibración y manipular muestras y data a la cual no estaban autorizados. Esto causó la desconfianza por parte de los clientes y por ende la confiabilidad de los resultados generados luego de las modificaciones realizadas.

Por lo tanto, podemos concluir que debido a estas desviaciones del Método ASTM 4294 y las deficiencias aquí descritas, los resultados generados por el laboratorio Alchem durante el final del año 2010, y los primeros meses del 2011, carecen de confiabilidad ya que algunos de los mismos fueron generados a base de la modificación de la curva de calibración del instrumento de cómo la realizaban originalmente (según el SOP del laboratorio) y de cómo previamente había sido acordado con el cliente (la Autoridad de Energía Eléctrica).



Limarie Cintrón Irizarry – Asesor/ Perito Químico

01-26-2016

Fecha