



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 Saybolt*

*28 de diciembre de 2015*

*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>	3-5
<i>1.2 Calibración del Instrumento</i>	5-8
<b>2- Control de Calidad</b>	9
<i>2.1 Programa de Control Estadístico</i>	9-10
<i>2.2 Precisión y Desviación</i>	10-11
<b>Conclusión</b>	12
<b>Exhibits</b>	

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

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.

Los laboratorios envueltos en esta investigación son de las compañías Saybolt, LP ("Saybolt"), Alchem Laboratory ("Alchem") e Inspectorate America Corp. ("Inspectorate"). Esta evaluación técnica está basada específicamente en la data evaluada del laboratorio Saybolt.

## Evaluación

De la evaluación realizada a la data de análisis y documentos del laboratorio Saybolt 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 En la evaluación realizada a la data de las curvas de calibración, se observa que los diferentes estándares de calibración utilizados para generar las curvas no están preparados con el mismo diluyente matriz, aunque los mismos fueron comprados a y certificados por un comerciante. 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.

Según la data de calibración del día 18 de marzo de 2010, utilizaron cinco estándares comerciales para realizar la calibración en las concentraciones de 0.0000%, 0.1000%, 0.3806%, 0.6960%, 0.9480%. Al revisar los certificados de éstos estándares observamos que los dos primeros mencionan que son "Mineral Oil Base", o sea, que su diluyente matriz es aceite mineral, y los siguientes tres estándares mencionan que son "Residual Fuel Oil Base", o sea, que su diluyente matriz es a base de fuel oil residual( Ver Exhibit 1). El artículo 9.1 del método ASTM 4294 establece que la preparación de los estándares de calibración deben ser cuidadosamente preparados mediante la dilución por masa del *di-n-butyl sulfide* (estándar primario certificado) con aceite mineral libre de azufre ó con algún otro material de base apropiada. Estos materiales diluyentes los establece la Tabla 2 en el artículo 5.2 del método, donde habla sobre el efecto de la matriz en las variaciones de las concentraciones de los elementos en una muestra. Aunque el método no especifica que todos los estándares a ser utilizados en una curva de calibración deben ser con la misma base, la regla general al preparar estándares para curvas de calibración es que los mismos sean preparados con el mismo estándar primario y el mismo material diluyente para tener homogeneidad y descartar posibles efectos de variación que afecten las medidas de absorción y por ende la calibración en general. Como éste caso mencionado, existen otras calibraciones realizadas utilizando estándares de la misma forma aquí descrita como lo son las calibraciones para las fechas 18 de mayo, 30 de mayo y 5 de agosto del año 2010 (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 de las bitácoras de calibración del laboratorio (años 2010-2015) encontramos que las calibraciones efectuadas hasta el 16 de noviembre de 2010 fueron realizadas sin utilizar los estándares sugeridos de la Tabla 4 en las concentraciones de 0.250%, 0.500% y 1.000% por peso. Por ejemplo, las calibraciones realizadas en los días 18 de marzo, 18 de mayo, 30 de mayo y 5 de agosto del año 2010, fueron realizadas utilizando los estándares con las siguientes concentraciones: 0.0000, 0.1000, 0.3806, 0.6960 y 0.9480 % por peso (Ver Exhibit 2). Estas calibraciones se desvían totalmente de lo establecido en la metodología según el artículo 9.1.4. Por el contrario, en la Calibración del día 16 de noviembre de 2010 (Cal#1), éstos añaden los estándares con las concentraciones de 0.2500, 0.5000, 0.7500 y 1.0000 % por peso y de igual forma para las calibraciones de los días 11 de agosto de 2011 (Cal#1) y 1ro de febrero de 2012 (Cal#1) (Ver Exhibit 3) Cabe hacer mención que para la curva de calibración del día 8 de mayo de 2012 (Cal#5), utilizan todos los demás seis estándares con excepción del estándar de 0.5000% por peso, el cual se considera un estándar crítico dentro de la calibración, ya que es el límite regulatorio para las muestras de Fuel Oil No.6 en cuestión (Ver exhibit 4). En ésta curva del 8 de mayo de 2012, observamos que analizaron el estándar de 0.5000% (Std ID# CRX-769) al final de la calibración para verificarla y éste dió una lectura de 0.49170%, o sea, una diferencia de 0.0083 % menos del valor real ( $0.5000 - 0.49170 = 0.0083$ ). Si aplicáramos ésta diferencia a muestras reales a ser analizadas utilizando ésta curva en el Cal#5, y que éstas tuviesen concentraciones entre 0.5060% a 0.5132 % de azufre (los cuales están fuera del límite), se hubiese obtenido resultados con valores menores que cumpliesen con el límite regulatorio de 0.50% de azufre (Ver Tabla con ejemplo en Exhibit 5). Por tanto, se puede interpretar que esta desviación al método puede afectar e influir en el resultado de una muestra y obtener resultados menores que el valor real de la misma. Por otro lado, también se encontró mucha inconsistencia en la cantidad de estándares que utilizan para realizar las curvas de calibración. En algunas fechas (año 2010), utilizaban cinco estándares para correr la curva, luego comenzaron a utilizar siete estándares

(años 2010 al 2012), y en años posteriores vemos que de igual forma utilizan seis, cinco, cuatro y hasta tres estándares para correr las curvas de calibración (Ver resumen Exhibit 6).

1.1.c El artículo 9.2.2 del método ASTM 4294 establece que los estándares que contengan 100 mg/kg (0.010 % por peso) de azufre total o menos deben ser analizados en duplicado, y en el artículo 9.3 del método, menciona que estos análisis en duplicado deben hacerse con copas de muestra fresca, o sea, dos muestras del estándar analizadas consecutivamente. El laboratorio no estaba cumpliendo ésta práctica en la generación de las calibraciones hasta el día 7 de mayo de 2011(Ver Exhibits 2, 3 y 4). Según la data de las bitácoras de resultados de azufre del año 2011, aparece registrado el día 8 de mayo del mismo año el cierre de la forma RD062 Rev.3 con una anotación haciendo referencia al documento RD052J y al "QA Alert QAA-23" para comenzar a utilizar una nueva forma de datos(RD062 Rev.5) (Ver Exhibit 7). En esta nueva forma añaden una columna para "Drift Monitor" y "K factor" (ver artículos 7.3 y 15.6 del método ASTM 4294). Cabe mencionar que en este cambio de formas se omite la revisión 4. Según la información suministrada por el laboratorio como contestación al Requerimiento # 37, el "Quality Assurance Alert #23" fue generado y aprobado por el "Corporate Compliance Office" de Saybolt y emitido oficialmente el 28 de enero de 2011 pero no fue implementado en Saybolt Puerto Rico hasta el 8 de mayo de 2011. En este documento establecen unas aclaraciones y políticas internas de la compañía tanto para los métodos de detección de azufre ASTM D2622 y D4294 en las secciones de calibración, análisis de blancos y las muestras de Control de Calidad para ambos métodos (QAA23, Ver Exhibit 8).

### *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 (ver detalle en sección 1.1.c). 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 a de las bitácoras de resultados de azufre (años 2010 – 2015), se observó:

1- falta de uniformidad en la cantidad y concentración de los estándares utilizados para realizar las curvas de calibración (Vea sección 1.1.b para detalles),

2- mucha inconsistencia en cuanto a cuál Canal de Calibración ó Cal# del instrumento utilizan para las curvas de calibración en base al material a ser analizado y,

3- mucha inconsistencia con relación al Cal# utilizado para realizar una curva de calibración para Fuel Oil No.6 y el Cal# utilizado para las muestras a ser analizadas.

Con relación a la observación #2, vemos que el laboratorio no tiene consistencia en realizar las curvas de calibración en Canales de Calibración (Cal#) asignados dependiendo del tipo de muestra que van a analizar, sea Fuel Oil No.6 ó Diesel No.2. Me explico, un ejemplo de consistencia sería el correr todas las curvas de calibración para Fuel Oil No.6 siempre por el Cal#1 y las de Diesel No.2 siempre por el Cal#3. Por el contrario, vemos que durante el año 2010 el laboratorio estuvo calibrando y analizando las muestras de Fuel Oil No.6 en tres Cal# diferentes. Comenzaron utilizando el Cal#1, luego utilizaron el Cal#2, después cambian a utilizar el Cal#3 (en el cual habían realizado anteriormente una curva para Diesel No.2) y finalizan el año realizando una curva en el Cal#1 pero no la utilizan hasta el 26 de enero de 2011, y mientras tanto continuaron analizando las muestras en el Cal#3. Este patrón de inconsistencia se observó también durante los años posteriores. Para ver más detalles, referirse al Exhibit 9 donde se resumen las observaciones #2 y #3 de los años 2010 al 2014.

En relación a la observación #3, vemos que el laboratorio realiza curvas de calibración para Fuel Oil No.6 por un Cal# en particular y luego analizan las muestras utilizando otro Cal# de una calibración anterior u otro diferente. De esta observación se presentan varios casos:

**Caso #1-** Haciendo referencia a la sección 1.1.b donde se menciona la calibración del día 16 de noviembre de 2010, el laboratorio realiza ésta calibración en el Cal#1 del instrumento pero las muestras subsiguientes a la calibración las continúan analizando bajo el Cal#3 (Ver Exhibit 10), calibración que fue realizada el 5 de agosto de 2010 (referirse a Exhibit 2, para calibración 5 de agosto de 2010). El laboratorio continuó utilizando el Cal#3 para analizar muestras de Fuel Oil No.6 hasta el día 26 de enero de 2011 cuando de pronto, sin ninguna explicación, comienzan a utilizar el Cal#1 del 16 de noviembre de 2010 (Ver Exhibit 11).

Luego, continúan utilizando el Cal#1 por los siguientes siete meses, sin realizar ninguna otra curva de calibración para Fuel Oil No.6, hasta el día 11 de agosto de 2011 donde realizan una nueva curva de calibración en el Cal#1 (Ver Exhibit 12 y refiérase a Exhibit 3 para ver Curva de Calibración).

**Caso #2-** El día 17 de octubre de 2011, Bioanalytical Instruments realizó una calibración en el Cal#2 utilizando cinco estándares en un rango de 0.11 a 3.94% por peso. Ellos comentan en la data, de que esta calibración fue la primera que se realiza con Bioanalytical por un requerimiento que le hizo la Sra. Lebrón y la Sra. Dones representantes del laboratorio de Combustibles de PREPA, donde le requerían que el instrumento debía ser calibrado por una compañía externa (Ver Exhibit 13). Este comentario resulta no ser cierto dado a que el 17 de mayo de 2010 ya el laboratorio había utilizado a Bioanalytical para realizar una calibración al instrumento y se encuentra anotado en la bitácora del 2010 (Ver Exhibit 14). Luego de esta calibración (en Cal#2), ellos continúan analizando las muestras en el Cal#1 hasta el fin de año y durante el mes de enero del 2012.

**Caso #3-** El día 8 de mayo de 2012, el laboratorio realiza una curva de calibración para Fuel Oil No.6 en Cal#5 en la cual omiten el estándar de 0.5000 % por peso (Ver sección 1.1.b para más detalles de ésta calibración). Se observó que el día 11 de mayo del mismo año el laboratorio comenzó a utilizar el Cal#2 después de comenzar a analizar unas muestras que dieron altas en azufre (Muestras 1205-0775 A,B y C en adelante (Ver Exhibit 15). Luego el día 12 de mayo analizan el "QC Sample" en el Cal#5 y luego continúan analizando muestras en el Cal#2. Del día 14 de mayo regresan a utilizar el Cal#5 por todo el resto del mes de mayo 2012 (Ver Exhibits 16).

**Caso #4-** Nuevamente, los días 5 y 6 de junio de 2012, vuelven a utilizar el Cal#2 para analizar unas muestras y el día 7 de junio del mismo año regresan nuevamente al Cal#5 por todo el resto del mes de junio 2012 (Ver Exhibits 17).

**Caso #5-** El día 19 de julio de 2012, comenzaron a analizar unas muestras en Cal#5 (muestras 1207-1387,1388,1389,1390,1391 ABC). De la muestra 1207-1392 a la 1398 usan el Cal#3(donde el 14 de febrero de 2012 habían realizado una curva para Diesel Oil (Ver Exhibit 18) y de la muestra 1207-1399 regresan al Cal#5 (Ver Exhibit 19).

**Caso #6-** El día 11 de diciembre de 2012, Bioanalytical realiza una curva de calibración en Cal#2 por concepto de mantenimiento preventivo del equipo. Ellos utilizan solo tres estándares con concentraciones de 0.1100, 0.500 y 1.0400 % por peso para realizar la curva. Cada uno

de los estándares fue leído tres veces (en triplicado). Según la Sección 9.3 del Método (*Instrument Calibration*) dice que se obtenga solo una lectura de cada estándar. Solo los estándares de concentraciones menores de 0.01% por peso se leen en duplicado y con preparaciones individuales ("Fresh cups", ver Sec. 9.2.2 del método). Por lo tanto, ésta calibración se desvía de lo establecido en la Metodología. En adición, según Tabla 4 del método, sugieren el uso de un estándar de 0.250% por peso, el cual no estaba incluido en ésta calibración (Ver Exhibit 20). Al observar la data para el año 2013, el laboratorio somete solamente tres calibraciones para las fechas 7 de febrero, 11 de febrero, 11 de marzo de 2013 (las tres en Cal#5) y una calibración de Bioanalytical (en Cal#2) del día 29 de julio del año 2013. Según esta información sometida, se debe entender que las muestras recibidas durante el periodo del 7 de febrero 2013 en adelante debieron ser analizadas bajo el Cal#5, pero esto no ocurrió así. De la data de Control Estadístico sometida por el laboratorio, Formas LAB003A Rev.1, "*Control Chart- Routine Test*" y LAB003B Rev.0, "*Control Chart- Baseline*", se desprende que desde el 7 al 10 de febrero estaban corriendo el Control estadístico en el Cal#5, pero lo cancelaron alegando que la muestra llevaba una tendencia a salir fuera del límite (Ver Exhibit 21). Desde el día 10 al 19 de febrero 2013, comenzaron a coleccionar data para calcular un nuevo "baseline", pero lo hicieron en el Cal#2 (que realizó Bioanalytical el 11 de diciembre de 2012 (Ver Exhibit 22) y no en el Cal#5 como ellos presentan con la Calibración del 11 de febrero de 2013. Desde el 20 de febrero al 4 de abril ellos documentaron los controles estadísticos en el Cal#2, lo que indica que las muestras debieron ser analizadas bajo la curva de calibración del Cal#2 (Ver Exhibit 23).

**Caso #7-** El día 16 de julio de 2014 aparece registrada una calibración para Fuel Oil No.6 en el Cal#5, utilizando seis estándares en un rango de 0.05 a 1.00% por peso. Después de esta calibración, el laboratorio continúa analizando las muestras en el Cal#1 según lo estuvo haciendo desde principio del año (Ver Exhibit 24). Es preciso notar que el día 1ro de noviembre del mismo año utilizan el Cal#5 para analizar las muestras 1411-2806 a la 1411-2809 y luego continúan utilizando el Cal#1(Ver Exhibit 25). Se observa nuevamente la misma acción con otras muestras para el día 4 de noviembre de 2014 (Ver Exhibit 26).

En resumen, éstos casos demuestran que el laboratorio no estaba cumpliendo con los requisitos del método 4294 ya que corrían las calibraciones en un Cal# y analizaban las muestras en otro que más les convenía. En adición utilizaban a conveniencia calibraciones que se desviaban de la metodología, como las realizadas por Bioanalytical, para analizar las muestras.

## 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.

Según el Requerimiento #37 que la Comisión le hizo al laboratorio, ellos nos sometieron los documentos de data estadística, formas LAB003A Rev.1, "*Control Chart- Routine Test*" y LAB003B Rev.0, "*Control Chart- Baseline*" para los años 2010 al 2014 para el equipo SLFA 2800. En la evaluación realizada a ésta data de control estadístico, se obtuvo las siguientes observaciones:

2.1.a En el periodo del 23 de abril al 20 de mayo del 2010, el laboratorio utilizó el mismo "Control Chart" para documentar el "QC sample" de otro equipo diferente (el SLFA 1100) que no era el SLFA 2800 (Ver Exhibit 27). Se supone que se lleven "Control Charts" individuales por cada equipo que estén utilizando para generar resultados de muestras.

2.1.b Analizan el "QC sample" hasta el día 6 de julio de 2010 y del día 7 hasta el 27 de julio no hay data documentada. O sea, que no se puede evidenciar que el equipo para esas fechas estaba en condiciones óptimas y en control (Ver Exhibit 28). A partir del día 27 de julio hasta el 3 de agosto de 2010, comienzan a coleccionar data para generar un nuevo "baseline" y el día 5 de agosto de 2010 realizan una nueva curva de calibración en Cal#3.

2.1.c En el periodo del 22 de enero al 16 de febrero del 2011, específicamente el día 26 de enero de 2011, escriben un comentario que dice "Curve #1". Esta fecha concuerda perfectamente con la observación #3, Caso #1 de la sección 1.2.a, donde realizan una calibración en Cal#1 el 16 de noviembre de 2010 pero continúan analizando las muestras en Cal#3 hasta esta fecha del 26 de enero 2011 que es cuando cambian a analizar en Cal#1(Ver Exhibit 29).

2.1.d Del día 10 al 19 de febrero de 2013, coleccionan data para generar un nuevo "baseline" pero en Cal#2 (la que realizó Bioanalytical el 11 de diciembre de 2012), cuando ellos sometieron data de que habían realizado una curva de calibración el día 7 y otra el 11 de

febrero del 2013 en Cal#5 (Ver Exhibit 22). Del día 20 de febrero al 4 de abril de 2013 analizan el "QC sample" en Cal#2 (Ver Exhibit 23).

2.1.e Del día 20 de febrero al 1ro de marzo de 2013, a la vez que analizaban el "QC sample" en Cal#2, también colectaban data para un nuevo "baseline" pero en Cal#1. La última calibración realizada utilizando este Cal#1 fue el 1ro de febrero de 2012. A partir del 2 de marzo al 17 de julio de 2013 analizan el "QC sample" en Cal#1(Ver Exhibit 30).

2.1.f Del día 9 al 17 de julio de 2013 colectan data para generar un nuevo "baseline". El documento no indica cuál Cal# utilizaron \*. Utilizan una muestra nueva (ID # SPR1307-1651) como "QC sample" (Ver Exhibit 31). Continuaron analizando el "QC sample" en este Cal# hasta el 2 de noviembre de 2014 (Ver Exhibit 32). \*(Por la data de la bitácora del año 2014, se puede deducir que era el Cal#1 ya que durante prácticamente todo el 2014 utilizaron el Cal#1 para analizar las muestras).

2.1.g Del día 4 de noviembre de 2014 en adelante cambian de la nada el "Target Value (TV)" del "QC sample" de 0.4937 a 0.4951 y también las desviaciones estándar ( $\pm 1S, 2S, 3S$ ) de la gráfica. El "Method Acceptance Limit (MAL)" y la repetibilidad ( $r$ ) los dejan igual. No aparece documentado de dónde salieron los valores ni cuando se colectó la data. La desviación ( $S$ ) cambió de un 0.0019 a un 0.0025 (Ver Exhibit 33).

## 2.2 Presición 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 evaluación realizada a la data de control estadístico (Control Charts), se obtuvo las siguientes observaciones:

2.2.a Desde el 18 de diciembre de 2009 hasta el 27 de octubre de 2012 el laboratorio estuvo calculando y utilizando la Reproducibilidad ( $R$ ) para establecer los rangos para el "Method

Acceptance Limits (MAL)" de los "Control Charts" cuando lo que debían calcular era la Repetibilidad ( $r$ ) ya que estaban utilizando el mismo equipo para los análisis (Ver Exhibit 34).

2.2.b Desde el 29 de octubre de 2012 en adelante el laboratorio comenzó a calcular y utilizar la Repetibilidad para establecer los rangos para el "Method Acceptance Limits (MAL)" de los "Control Charts". En la data se observó que el cálculo de la Repetibilidad no siempre cumple con lo establecido en el método, ya que la colección de la data para generar el baseline no era realizado por un solo operador o analista, y algunos análisis sucesivos no eran realizados por el mismo operador ni en la misma fecha. En algunos casos descartaban valores comentando de que eran "sospechosos" y no fueran utilizados sin expresar por qué (Ver Exhibits 30 y 22).

## 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 estándares de calibración con matrices diferentes.
- ❖ Desviación del requerimiento de los estándares sugeridos según la Tabla 4 del Método.
- ❖ No analizan en duplicado los estándares menores de 0.010% por peso.
- ❖ Inconsistencia en la cantidad de estándares utilizados para generar las calibraciones.
- ❖ Análisis de muestras utilizando canales de calibración o Cal# de años anteriores, habiendo realizado una calibración más reciente.
- ❖ Análisis de muestras realizadas con calibraciones generadas con desviaciones al método, como las realizadas por Bioanalytical.
- ❖ Aun teniendo un Programa de Control Estadístico y de Calidad, no lo siguen según está establecido en el método, presenta errores de cálculos y aplicación de definiciones como las de repetibilidad y reproducibilidad y analizan los "QC samples" en las Curvas (Cal#) que más les convenían.

Por lo tanto, podemos concluir que debido a todas estas desviaciones del Método ASTM 4294 y todas las deficiencias aquí descritas, los resultados generados por el laboratorio Saybolt durante los años 2010-2014 carecen de precisión y confiabilidad y que muchos de los mismos fueron generados a base de manipulación de la data y las calibraciones del instrumento de manera que los resultados dieran dentro del límite regulatorio para azufre (0.50% por peso) aun cuando el cargamento o la muestra era mayor de 0.50% de azufre.



Limarie Cintrón Irizarry – Asesor/ Perito Químico

12-28-2015

Fecha