

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE PROCEDIMIENTOS
ESPECÍFICOS DE ENSAYO ESTANDARIZADOS DE ACUERDO
CON LOS REQUERIMIENTOS DE LA NORMA ISO 17025: 2005
PARA LA EMPRESA SERTINLAB S.A.**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

ROSALÍA BEATRIZ BASANTES ÁLVAREZ
rosy1028@gmail.com

DIRECTORA: ING. SONIA ÁLVAREZ CARVALLO
sonia.alvarez@sertinlab.com

CODIRECTORA: ING. NEYDA ESPÍN FÉLIX
neyda.espin@epn.edu.ec

Quito, septiembre 2009

© Escuela Politécnica Nacional 2009
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Rosalía Beatriz Basantes Álvarez, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Rosalía Beatriz Basantes Álvarez

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Rosalía Beatriz Basantes Álvarez, bajo nuestra supervisión.

Ing. Sonia Álvarez Carvallo
DIRECTORA DE PROYECTO

Ing. Neyda Espín Félix
CODIRECTORA DE PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

*"Enseñarás a volar,
pero no volarán tu vuelo.*

*Enseñarás a soñar,
pero no soñarán tu sueño.*

*Enseñarás a vivir,
pero no vivirán tu vida.*

*Sin embargo...
en cada vuelo,
en cada vida,
en cada sueño,
perdurará siempre la huella
del camino enseñado."*

Madre Teresa De Calcuta

Muchas han sido las personas que directa e indirectamente me han ayudado para la culminación de esta tesis. Quiero dejar para todas ellas un sincero y sentido agradecimiento.

A mi mami; por todas las veces en que estuviste a mi lado, por toda la alegría que le has dado a mi vida, por todos los errores que convertiste en aciertos, por cada sueño que hiciste realidad, por todo el amor que encontré en ti, toda la vida estaré agradecida, pues tú has sido quien me ha mantenido firme y no me ha dejado caer, tú eres la que me ha visto pasar a través de todo. Por ser mi fortaleza cuando estuve débil, por ser mi voz cuando no pude hablar, por ser mis ojos cuando no pude ver, por ver lo mejor que hay en mí y hacerme saber que es más importante que los defectos, por levantarme para alcanzar aquello que no podía, por darme fe solo con la tuya, yo soy todo lo que soy gracias a tu amor. Por darme alas y hacerme volar, por devolverme la fe cuando la perdí, por decirme que ninguna estrella está fuera del alcance, porque cuando estás a mi lado me siento fuerte y segura, por cada día que compartimos, por estar siempre para mí, por la ternura, por las risas, por los dibujos, por la telepatía, por ser la luz de mi inspiración, por hacer mi mundo mejor solo por estar conmigo.

Quiero agradecer a mi papi, a Dios doy gracias por que me has tocado como padre, te agradezco por tus reproches y consejos, por el bien que me enseñaste, y por cuidar siempre de mí. Porque amas la verdad, la justicia y rectitud en demasía. Por ser mi padre amado y enseñarme la caridad, los sentimientos nobles y a no conocer la maldad. Gracias por enseñarme a luchar, aspirando siempre a lo más alto y a no renunciar a mis sueños. Por cada mirada sabia y profunda, por tu paciencia, por mantener en alto tus ideales sin perder la calma o la razón. Por instruirme en la vida y enseñarme a no mentir, por preocuparte por mis problemas sin pedir recompensa. Por enseñarme a prodigar: rectitud, compasión, justicia, desinterés, trabajo, caridad, verdad y el perdón. Hombres

como tú hay pocos, eres un padre ideal, porque nunca me fallaste, por ser modelo en mi vida, por siempre creer en mí.

A mis dos padres además les agradezco por mi hermana. Emilia, gracias hermana, por acompañarme siempre, por estar ahí tan dulce y tan hermosa y por hacerme sonreír. Por tu voz, dulce y serena, tus ojos, confortables y profundos. Eres tan linda y tan sincera, que al parecer no eres de este mundo. Por tus consejos y caricias, por tu regazo y tu calor, por tus oídos tan dispuestos a escucharme. Gracias por estar conmigo cuando más lo necesito, me regresas a la vida, me confortas y me alegras, me cuidas y defiendes, te preocupas y te esmeras por tu hermana. Un ángel me enviaron para cuidarme siempre, para que yo esté a su lado. Mi ángel, mi amiga, tierna y callada, mi dulce hada sencilla, con su hermosa tonada. Hoy te doy las gracias por existir, y por no perder nunca esa sonrisa...por haber hecho que no exista la distancia y tenerme siempre en el corazón y en pensamiento, por hacer que aún hoy, cuando escribo pensando en ustedes, mis lágrimas fluyan por mis mejillas.

A Rubén, el verdadero y más puro Amor de mi Vida. El Ser que cada día me hace sentir que la vida merece ser vivida y que me enseñó desde el momento en que lo conocí, que los ángeles de la guarda también están en la Tierra. Gracias por tu sonrisa, por tu amor, por tu apoyo, por TODO. TE AMO profundamente por estar a mi lado y por haberme regalado el tiempo que compartimos y los sueños que viviremos y compartiremos en el futuro. Si debo venir otras vidas a este mundo, espero que sea con la condición de estar a tu lado porque desde que vives a mi lado, sé que Dios existe. Gracias por esconderte dentro de ese inmenso grupo de compañeros de carrera, para solamente cerca de la meta dejarme saber que eras mi personita especial, quien comparte mucho más que la profesión conmigo, gracias por estar a mi lado en la conclusión de este proyecto, por la guía y por las malas noches de corrección en corrección y perdona por cualquier mal rato. TE AMO.

A toda mi familia: Mi Beticita, mi abuelo Alfonso, Acacia, Talía, Janet, Sonia, Iván, Xavi, Dani, Andy, Mario, mi abuela Laura, y mi abuelo José (que me cuida desde el cielo), Ceci, Martha, Clara, Fabiola, Eugenia, Betty, Wilson, Fausto (de quien el recuerdo me acompaña siempre), Michelle, Katy, Roberth, Joselyn, Alejandro, Eloy, Christian, Stalin, Nadia, Ember por estar siempre ahí aunque a momentos y espacios diferentes, por estar a mi lado y sin saberlo, impulsarme a seguir adelante a pesar de todas las adversidades que ha tenido este largo camino. Gracias por todos los momentos que hemos compartido, momentos llenos de sentimientos y pensamientos compartidos, sueños y anhelos, secretos, risas y lágrimas, y sobre todo, amistad. Cada preciado segundo quedará atesorado eternamente en mi corazón. Gracias por dedicarme tiempo para demostrar su preocupación por mí, tiempo para escuchar mis problemas y ayudarme a buscarles solución y sobre todo, tiempo para sonreír y mostrarme su afecto. Gracias por ser lo que son personas maravillosas. Pude contar con ustedes cuando necesitaba en qui en confiar y pedir consejo. Gracias a ustedes comencé a conocerme e incluso a apreciar lo que soy. ¿Cómo podré expresarles todo el cariño que les tengo? Como, si no se puede expresar con palabras más apropiadas, solamente les dejo un sincero ¡Muchas gracias por ser mi familia!

A mi muy querida Directora de Tesis: Ing. Sonia Álvarez Carvallo, quien me abrió las puertas de una empresa como SERTINLAB, en la que he aprendido tanto. Por su asesoría y apoyo tan grandes durante este tiempo de duro trabajo y por acompañarme en este camino que hoy culmina en el presente proyecto. Muchas gracias también por haber puesto todos los medios para que yo pudiera hacer mi tesis y por haber puesto a mi disposición toda su ayuda, su apoyo y su tiempo. Por compartir su conocimiento conmigo e inspirar en mi mucha admiración y por ser una de las profesionales que necesita este país para progresar. También gracias por su asesoramiento científico y estímulo para seguir creciendo intelectualmente y por la confianza que depositó en mí para la consecución de este trabajo tan complejo y delicado.

Quiero agradecer también, a la codirectora de este proyecto: Ing. Neyda Espín, gracias inge, por toda la buena disposición que siempre tuvo conmigo y mis múltiples preguntas, por su apoyo, por su eficiente ayuda y guía tan necesarias y oportunas en este tan esperado proyecto. Por la forma sencilla, moderna y rápida de hacer las cosas, lo que hace que este trecho final del camino no sea tan áspero y que permite ver el comienzo de la vida profesional más cercano y lleno de esperanza. Un agradecimiento al Ing. Patricio Flor, por su apoyo y ayuda en el tramo final de este proyecto de titulación.

Agradezco a todos y cada uno de los maestros de la Facultad de Ingeniería Química, quienes con paciencia, con esmero y dedicación me han impartido los conocimientos que ahora deberé aplicar en la vida profesional. Para cada uno de ellos un sentido ¡Gracias!, por cada una de las lecciones no solo científicas sino de vida, que me llevo marcadas dentro, para tratar siempre de ser una buena profesional. Quiero hacer una mención especial a los ingenieros: Oswaldo Proaño, Mario Aldás, Marcelo Albuja y Bolívar Izurieta por ser personas que tuvieron un importante lugar durante mi formación académica y a quienes llevaré siempre en mi mente. También agradezco al personal administrativo de la facultad, quienes nos ayudan a que todas las cosas funcionen de mejor manera.

Para mi segunda familia pequeña, SERTINLAB: Paty, Amparito, Norberto, Carlos Armando y Gaby, quienes han estado ahí a veces expectantes pero siempre como un apoyo para enseñarme y ofrecerme su ayuda en todo lo que necesitado para llevar a cabo esta tan esperada tesis. Muchas gracias de corazón, a Paty, uno nunca sabe donde Dios pone amigas sinceras para nosotros, gracias por su apoyo, comprensión y amistad. Amparito, muchas gracias por esas sabias palabras de aliento cuando esta tarea se ponía más difícil.

Unos agradecimientos especiales para las personitas de la poli, aquellos que no puedo decir que compartieron conmigo toda mi carrera, pero que puedo asegurar que me apoyaron en los puntos más críticos de esta dura maratón: Juanito grillo, Paty, Salomé, Sandrita, Anita, Yoli, Christiancito, Pao, muchas gracias por su ayuda en momentos en que ustedes sin saber, me impulsaron a seguir adelante. Gracias también a todos aquellos compañer@s, quienes compartieron las vicisitudes de este camino, por conllevar este trecho de vida conmigo.

Rosalía Beatriz

*A Osi, a Rayas y al Gallo,
...por ser esas personas ejemplo, apoyo, fuerza y cor aje en mi vida,
les amo con todo mi corazón.*

ÍNDICE DE C ONTENIDOS

RESUMEN	ix
INTRODUCCIÓN	xi
GLOSARIO	xiii
1. PARTE TEÓRICA	1
1.1. Funcionamiento y aislamiento de un transformador	1
1.2. El aceite aislante dentro del transformador. Características, propiedades y funciones.	4
1.3. El contenido de agua en los aceites aislantes	6
1.4. Principio de funcionamiento del titulador coulométrico Karl Fischer	8
1.5. Tensión interfacial en el aceite aislante	11
1.6. Principio de medición de la tensión interfacial	12
1.7. Densidad relativa del aceite aislante	14
1.8. Principio de medición de densidad relativa de un líquido	15
1.9. Requisitos técnicos para los métodos de ensayo y calibración de los métodos de ensayo especificados por la Norma ISO/IEC 17025:2005	17
2. MATERIALES Y MÉTODOS	20
2.1. Materiales, equipos y reactivos	20
2.1.1. Materiales	20
2.1.2. Equipos	21
2.1.3. Reactivos	22
2.2. Métodos	23
2.2.1. Análisis de contenido de agua por titulación coulométrica de Karl Fischer	23
2.2.1.1. Mantenimiento del coulómetro Mettler Toledo DL32	23
2.2.1.2. Procedimiento de calibración del coulómetro Mettler Toledo DL32	26
2.2.1.3. Procedimiento de verificación de la calibración del coulómetro	30
2.2.1.4. Procedimiento de análisis de muestras de aceites aislantes	31
2.2.2. Análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo	33

2.2.2.1.	Procedimiento de mantenimiento del tensiómetro Fisher	33
2.2.2.2.	Procedimiento de calibración del tensiómetro	36
2.2.2.3.	Procedimiento de verificación de la calibración del tensiómetro	39
2.2.2.4.	Procedimiento de medición de la tensión interfacial entre aceite aislante y agua	41
2.2.3.	Densidad relativa de aceite aislante por el método del hidrómetro.	43
2.2.3.1.	Procedimiento de calibración del hidrómetro	43
2.2.3.2.	Procedimiento de medición de densidad relativa de un aceite aislante.	48
2.2.4.	Procedimiento de validación de los métodos de análisis	51
2.2.4.1.	Evaluación de la selectividad de los métodos analíticos	52
2.2.4.2.	Evaluación de exactitud de la calibración	54
2.2.4.3.	Evaluación de la precisión del método analítico	55
2.2.4.4.	Evaluación de límite de detección, límite de cuantificación e intervalo de trabajo	58
2.2.4.5.	Evaluación de la incertidumbre de los métodos analíticos	59
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
3.1.	Análisis de contenido de agua por titulación coulométrica de Karl Fischer	64
3.1.1.	Calibración del coulómetro Mettler Toledo DL32	64
3.1.1.1.	Evaluación de los aportes de incertidumbre para la variable x_1 , valor medido del estándar <i>SERTINLAB STD-01</i>	64
3.1.1.2.	Evaluación de los aportes de incertidumbre para la variable x_2 , valor real o certificado del estándar <i>SERTINLAB STD-01</i>	65
3.1.1.3.	Determinación de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida de calibración del coulómetro	65
3.1.2.	Validación del método de análisis de contenido de agua en aceites aislantes	66
3.1.2.1.	Evaluación de selectividad/especificidad del método de análisis de contenido de agua	66
3.1.2.2.	Evaluación de la exactitud de la calibración del coulómetro Mettler Toledo DL32	67

3.1.2.3.	Evaluación de la precisión del método de análisis de contenido de agua	68
3.1.2.4.	Evaluación del límite de detección y límite de cuantificación e intervalo de trabajo del método de análisis de contenido de agua	70
3.1.2.5.	Evaluación de la incertidumbre del método de análisis de contenido de agua	71
3.1.2.6.	Evaluación de la función de respuesta del método de análisis de contenido de agua	73
3.1.2.7.	Evaluación de la exactitud del método de análisis de contenido de agua	74
3.2.	Análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo	74
3.2.1.	Calibración del tensiómetro superficial Fisher	74
3.2.1.1.	Evaluación de los aportes para la variable x_1 , tensión medida de los patrones físicos <i>SERTINLAB PF-03 Y PF-04</i> .	74
3.2.1.2.	Evaluación de los aportes para la variable x_2 , tensión calculada para los patrones físicos <i>SERTINLAB PF-03 Y PF-04</i>	75
3.2.1.3.	Determinación de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida de calibración del tensiómetro	76
3.2.2.	Validación del método de análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo.	76
3.2.2.1.	Evaluación de la selectividad o especificidad del método de análisis de tensión interfacial	76
3.2.2.2.	Evaluación de la exactitud de la calibración del tensiómetro superficial Fisher	78
3.2.2.3.	Evaluación de la precisión del método de tensión interfacial	79
3.2.2.4.	Evaluación del límite de detección y límite de cuantificación e intervalo de trabajo del método de tensión interfacial	80
3.2.2.5.	Evaluación de la incertidumbre del método de análisis de tensión interfacial	81
3.2.2.6.	Evaluación de la función respuesta del método de análisis de tensión interfacial	85
3.2.2.7.	Evaluación de la exactitud del método de análisis de tensión interfacial.	86

3.3. Análisis de densidad relativa de aceite aislante por el método del hidrómetro	87
3.3.1. Calibración del hidrómetro de trabajo	87
3.3.1.1. Evaluación de los aportes para la variable x_1 , lectura del hidrómetro de trabajo	87
3.3.1.2. Evaluación de los aportes para la variable x_2 , lectura del hidrómetro patrón	88
3.3.1.3. Determinación de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida de calibración del hidrómetro	89
3.3.2. Validación del método de análisis de densidad relativa de aceites aislantes por el método del hidrómetro.	89
3.3.2.1. Evaluación de la selectividad o especificidad del método de análisis de densidad relativa	89
3.3.2.2. Evaluación de la exactitud de la calibración del hidrómetro de trabajo	89
3.3.2.3. Evaluación de la precisión del método de densidad relativa.	90
3.3.2.4. Evaluación del límite de detección y límite de cuantificación e intervalo de trabajo del método de densidad relativa	91
3.3.2.5. Evaluación de la incertidumbre del método de análisis de densidad relativa	92
3.3.2.6. Evaluación de la función respuesta del método de análisis de densidad relativa	96
3.3.2.7. Evaluación de la exactitud del método de análisis de densidad relativa.	96
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	98
4.1. CONCLUSIONES	98
4.1.1. Contenido de agua en aceites aislantes por titulación coulométrica de Karl Fischer	98
4.1.2. Tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo	99
4.1.3. Densidad relativa de aceites aislantes por el método del hidrómetro	100
4.2. RECOMENDACIONES	101
BIBLIOGRAFÍA	102

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Fuentes de incertidumbre de la calibración del coulómetro	28
Tabla 2.2.	Fuentes de incertidumbre de la calibración del tensiómetro	38
Tabla 2.3.	Fuentes de incertidumbre tipo a y b de la calibración del hidrómetro de trabajo	46
Tabla 2.4.	Rangos de evaluación para la validación de los métodos de análisis	51
Tabla 2.5.	Tabla modelo de los datos requeridos para el análisis de varianza de las muestras seleccionadas para la evaluación de la precisión de cada método de análisis.	56
Tabla 2.6.	Promedios de cada día y promedio general para los datos de las mediciones de una muestra seleccionada para evaluación de precisión del método.	56
Tabla 2.7.	Cálculos estadísticos para la evaluación del análisis de varianza.	57
Tabla 2.8.	Fuentes de incertidumbre evaluadas para cada uno de los métodos de análisis	59
Tabla 3.1.	Contenido de agua de muestras alteradas para la evaluación de la posible interferencia de compuestos orgánicos producto de la degradación del aceite aislante.	66
Tabla 3.2.	Contenido de agua, error cometido y porcentaje de error calculado para las lecturas de contenido de agua del estándar <i>SERTINLAB STD-01</i> .	68
Tabla 3.3.	Desviación estándar de repetibilidad (s_r), desviación estándar 1 (s_1) y desviación estándar de reproducibilidad (s_r) determinadas para las muestras empleadas en la evaluación de la precisión del método de contenido de agua por titulación coulométrica.	69
Tabla 3.4.	Evaluación de repetibilidad y reproducibilidad mediante los coeficientes de variación para el método de análisis de contenido de agua por titulación coulométrica.	69
Tabla 3.5.	Resultados de las muestras seleccionadas para la evaluación del límite de detección del método de análisis de contenido de agua por titulación coulométrica.	70
Tabla 3.6.	Resultados de incertidumbre del método para el análisis de contenido de agua en aceites aislantes por titulación coulométrica karl fischer.	71
Tabla 3.7.	Magnitudes involucradas, incertidumbres individuales e incertidumbre combinada del valor de tensión esperado para masas patrón de 100, 500 y 600 mg.	75
Tabla 3.8.	Mediciones de tensión superficial de agua potable y comparación con datos bibliográficos de agua de referencia.	77

Tabla 3.9.	Datos para la evaluación de la influencia del jabón en la determinación de la tensión interfacial (t_i) entre aceite aislante y agua por el método del anillo.	77
Tabla 3.10.	Anillo utilizado, masa aplicada, tensión (s) leída y calculada, error y porcentaje de error de la calibración del tensiómetro superficial fisher.	78
Tabla 3.11.	Desviación estándar de repetibilidad (s_r), desviación estándar l (s_l) y desviación estándar de reproducibilidad (s_r) de las muestras analizadas para la evaluación de la precisión del método de tensión interfacial entre aceite aislante y agua.	79
Tabla 3.12.	Evaluación de repetibilidad y reproducibilidad del método de análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo.	79
Tabla 3.13.	Incertidumbres y coeficientes de sensibilidad para las magnitudes tensión leída, circunferencia del anillo u densidad del agua que influyen en el factor de corrección de la tensión interfacial.	83
Tabla 3.14.	Incertidumbres y coeficientes de sensibilidad para las magnitudes densidad del aceite, radio del círculo del anillo y calibre del alambre del anillo, que influyen en el factor de corrección de la tensión interfacial.	83
Tabla 3.15.	Incertidumbres combinadas de la tensión medida ($u_c(x_1)$) y del factor de corrección ($u_c(x_2)$). Incertidumbre combinada del método (u), incertidumbre expandida (u) y porcentaje de incertidumbre expandida ($\%u$) para el método de tensión interfacial	84
Tabla 3.16.	Mediciones de densidad relativa (d_r) con los hidrómetros de trabajo y patrón de los estándares sertinlab std-04 y std-05 a temperatura ambiente.	90
Tabla 3.17.	Desviación estándar de repetibilidad (s_r), desviación estándar l (s_l) y desviación estándar de reproducibilidad (s_r) de las muestras analizadas para la evaluación de la precisión del método de medición de densidad relativa en aceites aislantes	90
Tabla 3.18.	Evaluación de repetibilidad y reproducibilidad del método de análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo.	91
Tabla 3.19.	Incertidumbres combinadas de la densidad relativa medida ($u_c(x_1)$) y del factor de corrección ($u_c(x_2)$). Incertidumbre combinada del método (u), incertidumbre expandida (u) y porcentaje de incertidumbre expandida ($\%u$) para el método de densidad relativa en aceites aislantes.	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Fotografía del interior de un transformador con dos bobinas	1
Figura 1.2.	Esquema del sistema de la inducción electromagnética que ocurre dentro de un transformador.	2
Figura 1.3.	Curva de equilibrio de saturación del agua en el papel respecto al contenido de agua en el aceite aislante y la temperatura de operación del transformador.	7
Figura 1.4.	Esquema de la celda electrolítica del Instrumento Mettler Toledo DL32	9
Figura 1.5.	Fotografía del tensiómetro superficial Fisher.	12
Figura 1.6.	Fotografía de los anillos de Pt -Ir SERTINLAB EI/03/01 y EI/03/02 utilizados en el análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua.	13
Figura 1.7	Hidrómetro de Inmersión ASTM	16
Figura 2.1.	Secado y ensamblado del coulómetro Mettler Toledo DL32. (a) Secado de la celda de titulación y el electrodo generador en estufa a 70 °C. (b) Enfriamiento de la celda y el electrodo en el desecador para evitar adición de humedad ambiental. (c) Ensamblaje del equipo de acuerdo a las indicaciones del fabricante. (d) sellado de las uniones esmeriladas con grasa de silicona para alto vacío.	23
Figura 2.2.	Soluciones del coulómetro Mettler Toledo DL32, llenado y reacción. (a) Ampolla para el electrodo generador y soluciones para mezcla de la celda de titulación. (b) Llenado del electrodo generador con la ampolla de HYDRANAL® CG. (c) Vertido de la mezcla 1:1 de cloroformo ACS e HYDRANAL® AG en la celda de titulación. (d) Comienzo de la reacción de generación de yodo una vez encendido el equipo.	24
Figura 2.3.	Fotografía de la celda de titulación y los niveles de las soluciones antes del encendido en el Titulador Coulométrico Karl Fischer, Mettler Toledo DL-32.	25
Figura 2.4.	Adhesivo de calibración del coulómetro Mettler Toledo DL32.	30
Figura 2.5.	Fotografía del Tensiómetro Superficial Fisher donde se aprecia la mesa de mármol que ofrece estabilidad ante las vibraciones.	33
Figura 2.6.	Primera parte de la rectificación de las propiedades del anillo de Pt – Ir. (a) Herramientas utilizadas. (b) Rectificación de la circunferencia del anillo. (c) Rectificación del plano de la circunferencia. (d) Control de plano de la circunferencia y del plano de los alambres sujetadores.	34

Figura 2.7.	Segunda parte de la rectificación las propiedades del Anillo de Pt – Ir. (a) enderezada de sujetadores verticales, (b) rectificación de sujetadores, (c) aplanamiento de gancho de sujeción, (d) corrección del ángulo del alambre vertical de gancho.	35
Figura 2.8.	Determinación de la tensión interfacial. (a) Limpieza del anillo por inmersión en metil etil cetona y flameo. (b) Ubicación y sumergido del anillo en el agua. (c) Formación de la interfaz aceite aislante – agua. (d) Distensión de la interfaz.	42
Figura 2.9.	Análisis de densidad relativa de un aceite aislante.	48
Figura 2.10.	Lectura de la Escala del Hidrómetro para Líquidos Transparentes	49
Figura 3.1.	Gráfico comparativo de las fuentes de incertidumbre para los cuatro rangos de evaluación del método de análisis de contenido de agua por titulación coulométrica.	73
Figura 3.2.	Gráfico comparativo de las fuentes de incertidumbre de la variable x_1 , tensión leída para la evaluación de la incertidumbre del método de análisis de tensión interfacial.	82
Figura 3.3.	Aportes de las magnitudes tensión leída, circunferencia, densidades del agua y el aceite, radio del círculo y calibre del alambre para la incertidumbre combinada del factor de corrección de la tensión interfacial.	84
Figura 3.4.	Gráfico de los aportes de las variables tensión interfacial leída y factor de corrección a la incertidumbre combinada del método de tensión interfacial.	85
Figura 3.5.	Recta y regresión lineal de los datos obtenidos de la relación entre la masa aplicada y la tensión leída en el tensiómetro superficial.	86
Figura 3.6.	Gráfico comparativo de las fuentes de incertidumbre de la variable x_1 , densidad relativa leída para la evaluación de la incertidumbre del método de análisis de densidad relativa.	94
Figura 3.7.	Gráfico de los aportes de las variables densidad relativa leída y factor de corrección a la incertidumbre combinada del método de densidad relativa en aceites aislantes.	95
Figura 3.8.	Recta y regresión lineal de los datos obtenidos de la relación entre la densidad certificada de los estándares y la densidad relativa leída para éstos.	96

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A. Datos y tratamiento estadístico de las muestras analizadas para evaluar la precisión del método: análisis de contenido de agua por titulación coulométrica de karl fischer	I
ANEXO B. Datos y tratamiento estadístico de las muestras analizadas para evaluar la precisión del método: análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo	III
ANEXO C. Datos y tratamiento estadístico de las muestras analizadas para evaluar la precisión del método: análisis de densidad relativa de aceite aislante por el método del hidrómetro	V

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar y validar los métodos para los análisis de contenido de agua, tensión interfacial y densidad relativa en aceites aislantes para la empresa SERTINLAB S.A. Para esto se redactaron de acuerdo con los requisitos de la norma ISO/IEC 17025:2005 los procedimientos específicos de ensayo, en conformidad con los lineamientos de las normas ASTM D1533, D971 y D1298. Una vez definidas las metodologías se establecieron los objetivos y diseños experimentales para la validación de cada uno de los métodos de análisis. Se realizaron estudios y comparaciones con muestras, materiales de referencia y estándares de acuerdo con los diseños experimentales más adecuados y se efectuó el tratamiento estadístico de los resultados para luego obtener los parámetros de validación. Para el análisis de contenido de agua por titulación coulométrica de Karl Fischer se concluye que el intervalo de trabajo está comprendido entre 4 y 200 ppm de agua, la exactitud de la calibración tiene un valor de de 3,92%, la exactitud del método fue de 99,73%; la precisión del método expresada como coeficientes de variación de reproducibilidad estuvo entre 5,31% y 17,38% y la incertidumbre del método estuvo entre 18% y 40%. Para el método de tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo se determinó que existieron alteraciones en los resultados por la presencia de residuos de jabón o sales en los vasos de precipitación, situación que fue corregida. El error calculado en la medida de la exactitud de la calibración fue de 2,82%, la exactitud del método fue de 99,58%; la precisión del método en términos de coeficiente de variación de repetibilidad y reproducibilidad se encontró en un rango entre 2,48% y 3,72%, la respuesta del método fue lineal, el intervalo de trabajo estuvo comprendido entre 10 y 80 Din/cm y la incertidumbre del método estuvo comprendida entre un 8% y un 10%. Para el método de densidad relativa por el método del hidrómetro se encontró que el error calculado en la exactitud de la calibración fue de 0,059%, la exactitud del método fue de 99,77%, la precisión del método expresado como coeficiente de variación de repetibilidad y reproducibilidad estuvo comprendida entre 0,053% y 0,017%; la respuesta del método fue lineal, el intervalo de trabajo comprende el rango entre 0,8515 y 0,8953 y finalmente la incertidumbre se localizó entre un 0,25% y 0,28%.

INTRODUCCIÓN

La norma ISO 17025:2005 es un conjunto de regulaciones y requerimientos para asegurar la calidad de los ensayos de análisis y calibración de los laboratorios. Para que un laboratorio obtenga y mantenga la acreditación bajo esta norma internacional debe implementar métodos de análisis validados, veraces y confiables; realizar procedimientos internos de control de calidad, participar de forma periódica en programas de comparación interlaboratorios y mejorar continuamente el sistema de gestión de calidad. (CASTELLUCI, 2005)

La acreditación bajo la norma ISO 17025 beneficia enormemente a los laboratorios, puesto que es la mejor manera de evaluar si el trabajo de análisis es realizado apropiadamente y se cumplen las normativas nacionales e internacionales vigentes. El certificado de acreditación de un laboratorio constituye una poderosa herramienta para la empresa ya que garantiza que los resultados que entrega a sus clientes son confiables, precisos y de calidad internacional. (OAE, 2009)

Como ventajas de la implementación de la normativa de calidad ISO 17025 el laboratorio obtiene un sistema de manejo general que regula y ajusta todos los procesos de la empresa, lo que se ve reflejado en la optimización de los procesos tanto administrativos y de gestión como los del área técnica. En cuanto a los procedimientos de ensayo y calibración, el validar una metodología implica que los procesos han sido estandarizados de manera que se han eliminado los errores sistemáticos y se ha conseguido un protocolo de análisis que garantiza que los resultados obtenidos por todos los técnicos analistas cualificados son comparables estadísticamente. (INEN, 2006)

Las desventajas de la acreditación de un laboratorio de análisis esencialmente se centran en los costos que conlleva el desarrollo de este sistema de gestión de la calidad ya que demanda la adquisición de estándares certificados, materiales de referencia, patrones físicos y reactivos químicos con calidad analítica y en su mayoría con trazabilidad certificada a patrones primarios; muchas de estos materiales son difíciles de conseguir a nivel local y tienen que ser importados lo cual extiende el proceso de certificación. (ISO, 2005)

La empresa SERTINLAB S.A. tiene por objeto de trabajo, la prestación de servicios como laboratorio de análisis físico – químicos y cromatográficos en aceites aislantes para la industria. En septiembre del año 2008, la gerencia general planteó la necesidad de crear un sistema de gestión de la calidad bajo la norma internacional ISO/IEC 17025:2005 y a partir del mes de octubre del mismo año se comenzó la implementación del sistema, para lo cual en primer lugar se establecieron las necesidades del cliente en cuanto a los análisis fundamentales del mantenimiento preventivo de sus transformadores. Una vez concretados los requerimientos, se continuó con la fase de revisión y adquisición de normas internacionales vigentes, materiales de referencia, estándares y patrones necesarios para el desarrollo del sistema de gestión de calidad en el laboratorio.

Al tener los recursos necesarios y suficientes para el desarrollo de la norma ISO 17025, se inició el desarrollo y validación de los procedimientos específicos de ensayo contemplados en el alcance de acreditación del laboratorio de la empresa SERTINLAB S.A. Los procedimientos de análisis físico-químicos en aceites aislantes son los primeros en tenerse en cuenta, dentro de los cuales el contenido de agua, la tensión interfacial y la densidad relativa se desarrollan con preferencia, puesto que para el cliente, son los análisis claves para el control y mantenimiento de sus equipos.

Los objetivos del presente proyecto abarcan el desarrollo y validación de los métodos de ensayo de contenido de agua por titulación coulométrica de Karl Fischer con base en la norma ASTM D-1533, tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo de acuerdo con los preceptos de la norma ASTM D-971 y de determinación de la densidad relativa de aceites aislantes por el método del hidrómetro bajo la norma ASTM D-1298.

GLOSARIO

Acreditación: es el reconocimiento formal de que un laboratorio es competente para realizar ensayos específicos, calibraciones o tipos de ensayo o calibración. Es el procedimiento mediante el cual un organismo de acreditación otorga un reconocimiento formal de que un laboratorio o persona es capaz de realizar ensayos específicos.

Alcance: es el ámbito para el cual se otorga una acreditación. Es la declaración que define el área, campo, sector, técnica, método de ensayo o cualquier otro parámetro donde se demuestra la competencia técnica del laboratorio.

Bifenilos poli clorados (PCB's): son una serie de compuestos órgano clorados, sintetizados mediante la cloración de bifenilos. Son considerados como compuestos orgánicos persistentes y de alta toxicidad y peligrosidad. Estas sustancias fueron utilizadas como líquidos aislantes en transformadores o añadidas a los aceites aislantes para mejorar sus características dieléctricas.

Calibración: es un conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores obtenidos con un instrumento o equipo de medición respecto a los valores conocidos de la cantidad que se desea medir.

Certificado de calibración: es un documento otorgado por un laboratorio acreditado para un instrumento en el cual se especifica la trazabilidad de las medidas y de los patrones, el valor de la corrección o el error en los puntos calibrados, la conformidad bajo una norma específica y el valor de incertidumbre de la calibración.

Coefficiente de sensibilidad (c): es la relación que define la variación de una función respecto a las magnitudes de dicha función y se emplea para poder cuantificar las incertidumbres en unidades consistentes.

Coefficiente de variación (CV): es la desviación estándar de una serie de mediciones de un mismo analito expresada como el porcentaje respecto a la media aritmética de las mediciones.

Comparaciones interlaboratorios: son programas en los que participan dos o más laboratorios con el objetivo de ejecutar, evaluar y comparar los ensayos realizados sobre las mismas muestras con un mismo método y bajo condiciones predeterminadas.

Deriva: es una fuente de incertidumbre relativa al equipo empleado en un análisis y es la máxima variación de las características de medida de un equipo o instrumento a lo largo de un periodo de tiempo.

Desviación estándar (σ): es una medida de la dispersión de las variables que informa de la media de distancias que tienen los datos respecto de su media aritmética, expresada en las mismas unidades que la variable.

Ensayo: es una operación técnica que consiste en la determinación de una o más características de un producto dado, proceso o servicio de acuerdo con un procedimiento específico.

Estándares certificados: son productos que cumplen los requisitos de muestreo, análisis, empaque y procesamiento necesarios para satisfacer la condición de estándares que pueden ser utilizados para la calibración de una propiedad específica bajo un determinado método de análisis.

Estandarización: es la definición objetiva de un método de análisis, complementado con otras acotaciones relativas como el muestreo, el uso de métodos estadísticos y el tratamiento de resultados.

Exactitud: es un concepto cualitativo que define el grado en el cual una medición dada concuerda con un estándar aceptado para esa medición o es la proximidad entre el resultado de una medida y el valor verdadero de la cantidad particular sujeta a medición.

Factor de cobertura (k): es un factor ligado al número de grados de libertad de la medición y al nivel de confianza con el que se desea reportar el resultado. Este factor se lo obtiene de la tabla *t de Student* en función de los grados de libertad, la distribución de la medición y el nivel de confianza deseado.

Incertidumbre (u): es un intervalo de valores en el que se sitúa con una alta probabilidad el valor verdadero de la magnitud medida.

Incertidumbre combinada $u_c(x_i)$: es la incertidumbre del resultado de una medición cuando éste se obtiene a partir de los valores de otras magnitudes.

Incertidumbre expandida (U): es el intervalo en torno al resultado de una medición en el que se espera encontrar una fracción importante de la distribución de valores que podrían ser atribuidos al analito, dicha fracción corresponde al nivel de confianza del intervalo.

Incertidumbre tipo A, componentes de: son las fuentes de incertidumbre que son cuantificadas mediante la aplicación de métodos estadísticos a una serie de mediciones de la variable como es el caso de la precisión. Estas componentes en conjunto con las de tipo B permiten obtener la incertidumbre combinada de una variable.

Incertidumbre tipo B, componentes de: son las fuentes de incertidumbre que se estiman a partir del certificado de calibración, la experiencia del personal técnico, las recomendaciones de fabricante, las características de los equipos, etc. y son normalizadas con base en su distribución de frecuencia para calcular la incertidumbre combinada de una variable.

Interferencia: es una modificación en la función de respuesta del método producida por la presencia de otras sustancias distintas al analito objetivo y que se requiere conocer para establecer la selectividad del método.

Límite de cuantificación: es la concentración mínima de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión. Se establece mediante un material de referencia apropiado y no debe determinarse por extrapolación.

Límite de detección: es la mínima concentración de analito, con un nivel aceptable de confianza, que se puede detectar con la aplicación completa del método de análisis.

Material de referencia: es un material o una sustancia en el que una o más de sus propiedades son suficientemente homogéneas y definidas para emplearlo en la calibración de un instrumento, en la evaluación de un método de medida o en la atribución de valores a un material.

Material de referencia certificado: es un material de referencia acompañado de un documento en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece su trazabilidad a un patrón primario. Cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre expandida con su respectiva indicación del nivel de confianza.

Métodos no normalizados: son métodos o protocolos que pueden estar recopilados en un documento pero no han sido desarrollados por un organismo sectorial reconocido.

Métodos normalizados: son métodos resumidos en una norma, reglamento o publicación de un organismo reconocido.

Patrón: es una medida materializada, instrumento de medir, material de referencia o sistema de medición, destinado a definir, realizar, conservar y reproducir uno o varios valores conocidos de una magnitud, a fin de transmitirlos por comparación a otros instrumentos de medir.

Permitividad dieléctrica: es una constante física que describe cómo un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio. La permitividad es determinada por la habilidad de un material para polarizarse en respuesta a un campo eléctrico aplicado y de esa forma, cancelar parcialmente el campo dentro del material.

Precisión: es el grado en el cual un sistema dado de medidas de la misma muestra se ajusta con su media. Así, la precisión se toma como la desviación estándar estimada de grupos de duplicados de medidas, analizadas en condiciones de repetibilidad.

Repetibilidad: es la precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, el mismo operador, el mismo instrumento de medida y durante un intervalo corto de tiempo.

Reproducibilidad: es la precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, diferentes operadores, diferentes equipos de medida, en diferentes laboratorios, etc., sobre el mismo mensurando.

Resistividad específica: es la resistencia característica que posee un material medida en ohmios por metro cúbico. Esta propiedad permite evaluar la facilidad que posee un material para conducir la corriente eléctrica.

Resolución: es una unidad de la cifra menos significativa de la escala de un equipo. En equipos digitales se considera como una unidad del dígito menos significativo y en equipos analógicos es la apreciación de la mínima división de escala.

Selectividad / especificidad: es la capacidad de un método para determinar analitos específicos en mezclas o matrices, sin que la presencia de interferencias de otros componentes de comportamiento análogo, afecten la determinación.

Tensión interfacial: es la fuerza existente en la interfaz entre dos líquidos inmiscibles, se expresa en dinas por centímetro. Si dos líquidos son miscibles, entre ellos no existe tensión interfacial alguna.

Validación: es la evaluación de un sistema o componente de un sistema, durante o al final del proceso de desarrollo, para determinar si satisface o no los requerimientos especificados.

Verificación: es la evaluación de un sistema o componente de un sistema para determinar si una fase específica desarrollada satisface las condiciones o especificaciones impuestas, al principio de dicha fase.

1. PARTE TEÓRICA

1.1. FUNCIONAMIENTO Y AISLAMIENTO DE UN TRANSFORMADOR

El transformador es una máquina eléctrica utilizada dentro de la transmisión y distribución de la energía eléctrica. Su utilización es indispensable debido a las distancias que debe recorrer la energía eléctrica desde los sitios de generación hasta los sitios de consumo.

Los transformadores dentro de esta red tienen varias funciones como son: elevar los voltajes de generación a voltajes apropiados para la transmisión, reducción de los voltajes de transmisión a voltajes de aplicación. Tanto los transformadores elevadores como los transformadores reductores se conocen como transformadores de potencia. (ENRÍQUEZ, 2005)



Figura 1.1. Fotografía del interior de un transformador con dos bobinas (MARTÍNEZ, 2008)

El transformador, cuyo interior se puede ver en la figura 1.1, es un equipo que no posee partes móviles en su interior pero que se considera una máquina dinámica cuando se encuentra energizada.

Existen también transformadores más pequeños, que funcionan con el mismo principio de operación que los transformadores de potencia. Estos transformadores se denominan transformadores de instrumento y se utilizan para aplicaciones específicas.

La energía eléctrica dentro de un transformador se transfiere desde un devanado a otro por inducción electromagnética. La bobina que recibe la energía se denomina primaria, a esta se le aplica una corriente alterna que circula con magnitud variable y provoca por inducción un voltaje. El bobinado secundario, se encuentra inmerso en el mismo medio magnético que el primario, esto provoca que el flujo magnético fluctúe en igual índice en ambos inductores. La variación de la magnitud del flujo magnético induce un voltaje en el inductor secundario que es proporcional al número de espiras que posea dicho devanado. Esto se puede ver esquematizado en la figura 1.2.

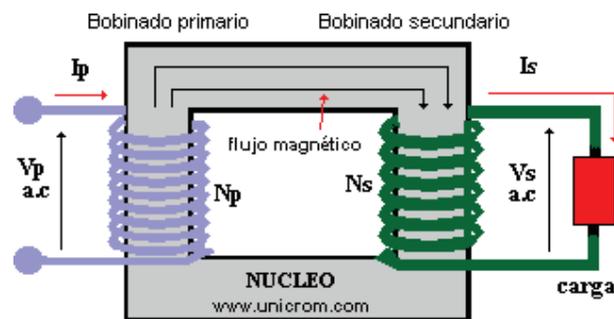


Figura 1.2. Esquema del sistema de la inducción electromagnética que ocurre dentro de un transformador.

(UNICROM, 2009)

Para que el funcionamiento del transformador sea adecuado, los inductores dentro del transformador se encuentran eléctricamente aislados entre sí. Para aislar el sistema se emplean materiales aislantes que pueden ser naturales o sintéticos.

Los materiales aislantes de origen natural más utilizados son: papel, algodón, parafina, vidrio porcelana y cerámicas. En el caso de materiales sintéticos se emplean materiales a base de silicatos o silicona en sí.

Los materiales aislantes dentro de un transformador deben tener propiedades como resistividad específica, permitividad dieléctrica, resistencia a la acción de agentes químicos, resistencia a la temperatura, entre otras. (ENRÍQUEZ, 2005)

El sistema de aislamiento en la mayor parte de los transformadores está compuesto por un aislamiento líquido y un aislamiento sólido, que dentro de la clasificación de los materiales aislantes constituye la Clase A. (AIEE, 1940)

Los aislantes Clase A son combinaciones de materiales como papel, seda o algodón impregnados o sumergidos en dieléctricos líquidos. Se emplean para máquinas eléctricas que operan hasta una temperatura máxima de 105 °C (MIT, 1981)

En la mayoría de los equipos utilizados y comercializados, se emplea como aislamiento sólido, al papel aislante. El papel aislante es producto de la manufactura de la pulpa de madera mediante el *Proceso Kraft o Proceso al Sulfato*. (PÉREZ, 2001)

El papel obtenido mediante este proceso posee una gran resistencia mecánica y eléctrica; posee además mayor estabilidad térmica y mejor resistencia a la tracción que otros papeles como el Manila. El papel Kraft mantiene su resistencia a la tracción en niveles muy buenos durante el envejecimiento y aún frente a la presencia de agua.

Adicionalmente el papel Kraft es extremadamente poroso lo que le otorga propiedades adsorbentes frente a los productos iniciales de degradación del aceite, esto permite que actúe como un regenerador parcial del aceite.

Este tipo de papel tiene altísima afinidad con el agua sobretodo a bajas temperaturas, por lo que absorbe el agua que pudiera estar presente en el aceite aislante.

Un transformador generalmente contiene 1,17 libras de papel por cada galón de aceite que contenga el transformador.

A pesar de poseer excelentes propiedades dieléctricas y una alta resistencia, el papel aislante es el componente más débil que tiene el transformador. Por esta razón se dice que *“la vida útil del transformador es la vida útil del papel aislante”* (GALLO, 2005)

El aislamiento líquido es un fluido dieléctrico. En la gran mayoría de transformadores este fluido dieléctrico es o bien un aceite mineral aislante o bien un aceite siliconado, el aceite mineral aislante es el más utilizado por ser más económico.

1.2. EL ACEITE AISLANTE DENTRO DEL TRANSFORMADOR. CARACTERÍSTICAS, PROPIEDADES Y FUNCIONES.

El aceite mineral aislante está constituido por una mezcla de hidrocarburos. El aceite crudo se obtiene por destilación del petróleo y luego de un proceso de refinación en el que se eliminan las ceras, se separan las impurezas y se separan las moléculas por tamaño y por tipo, se obtiene un aceite con buenas propiedades eléctricas y un alto grado de estabilidad química.

El aceite mineral está compuesto de tres tipos de hidrocarburos en distintas proporciones. Los hidrocarburos isoparafínicos entre el 35% y el 40%, los hidrocarburos nafténicos entre el 50% y el 60% y los hidrocarburos aromáticos entre el 4% y 8%.

Los hidrocarburos isoparafínicos son alcanos de cadenas abiertas con ramificaciones lineales. Éstos confieren al aceite aislante baja viscosidad que facilita los movimientos de convección, baja tendencia a la gasificación.

Los hidrocarburos nafténicos o cicloparafinas con también alcanos que poseen ramificaciones de ciclohexanos. Estos poseen características similares a los isoparafínicos pero son más estables a la oxidación, tienen menor tendencia a la

gasificación y carbonización ante descargas eléctricas, bajo punto de fluidez y un coeficiente de expansión aceptable.

Los hidrocarburos aromáticos son alcanos con cadenas lineales que poseen ramificaciones bencénicas. Tienen baja estabilidad a la oxidación, pero al oxidarse forman compuestos químicos estables que no continúan las subsiguientes reacciones de oxidación por lo que cumplen la importante función de ser inhibidores naturales de la oxidación. Poseen un bajo coeficiente de expansión, un alto poder solvente de lacas y resinas, baja tendencia a liberar hidrógeno en presencia de campos electromagnéticos, tendencia a mantener al agua en solución o suspensión, alto poder de solvencia de lodos. (FINK y BEATY, 1984)

A pesar de que el aceite mineral aislante tiene de por sí, propiedades adecuadas, en muchos casos se añaden a los aceites minerales aditivos como depresores del punto de escurrimiento y sobretodo antioxidantes.

Los antioxidantes que se añaden al aceite son el 2,6 Diterbutil paracresol (DBPC) y el 2,6 Diterbutil fenol (DBP). (FINK y BEATY, 1984)

De acuerdo a la cantidad de antioxidante o inhibidor añadido al aceite, se tienen dos tipos de aceite: el aceite no inhibido que contiene hasta 0,08% en peso de antioxidante y el aceite inhibido que contiene hasta 0,30% en peso de antioxidante. (ASTM, 2006)

El aceite aislante cumple cuatro funciones principales dentro del transformador que son: el aislamiento eléctrico, la refrigeración de las partes activas por disipación del calor por convección, la protección de los aislantes sólidos y de las partes internas del equipo para que no absorban humedad del ambiente y tener buena estabilidad a la oxidación para prevenir la formación de lodos.

El aceite aislante sufre un proceso de degradación química debido a varios agentes y catalizadores y aceleradores que están presentes junto con él dentro del transformador. El principal catalizador de la reacción de oxidación de los hidrocarburos inestables del aceite es el agua. Entre los aceleradores del proceso

de oxidación están: temperatura, vibraciones, sobrecargas, sobretensiones, inadecuada ventilación y esfuerzos eléctricos.

La degradación del aceite aislante es un proceso sucesivo de reacciones en cadena. En un principio se forman productos polares altamente contaminantes para el sistema del transformador como son los alcoholes y aldehídos; al continuar el proceso de oxidación se empezarán a formar cetonas que luego se convierten en ácidos carboxílicos. Estos ácidos reaccionan fácilmente con los alcoholes remanentes para formar ésteres. Los ésteres se activan y polimerizan fácilmente dentro del entorno del transformador y forman compuestos de elevado peso molecular conocidos como lodos.

Los lodos como compuestos finales de la degradación del aceite se depositan en el papel aislante, entre sus fibras, en los devanados, el núcleo, paredes y radiadores del transformador, lo que afecta gravemente las condiciones de operación de los transformadores que pueden en estas condiciones llegar a fallar y causar graves daños.

1.3. EL CONTENIDO DE AGUA EN LOS ACEITES AISLANTES

El agua es una sustancia que posee gran afinidad por el papel aislante, que como se había indicado, es el componente más sensible del transformador. La presencia de agua en el papel aislante, provoca un deterioro de las propiedades dieléctricas y una disminución notable de la resistencia a la tracción.

El agua actúa de manera directa en el proceso de oxidación del aceite por ser el principal iniciador del proceso de degradación. El agua interactúa fácilmente con los productos de oxidación a temperaturas bajas, como las alcanzadas en la parte baja del transformador.

La cantidad de agua presente en el papel varía con el perfil térmico del transformador, en los lugares donde la temperatura del transformador baja, aumenta la cantidad de agua en el papel, mientras que en las zonas calientes, la cantidad de agua presente en el papel es menor.

Hay tres formas en las cuales se puede encontrar al agua dentro del transformador: como agua libre, como agua en suspensión y como agua en solución. El agua libre, generalmente se ubica en el fondo del transformador, que mientras se mantenga al ejada de las partes vitales es inofensiva.

El agua en suspensión es la directamente relacionada con las reacciones de oxidación y el proceso de degradación. Y finalmente el agua en solución que tiende a unirse a fibras de celulosa y a ser absorbida por los contaminantes polares y pasa a formar parte del aceite de transformador oxidado.

La cantidad de agua en el aceite aislante es uno de los análisis más importantes dentro del mantenimiento preventivo y predictivo de transformadores puesto que esta determinación permite conocer el porcentaje en peso de agua presente en el papel si se conocen: el peso en seco del papel aislante, la temperatura del fondo del equipo y la cantidad de agua presente en el aceite aislante.

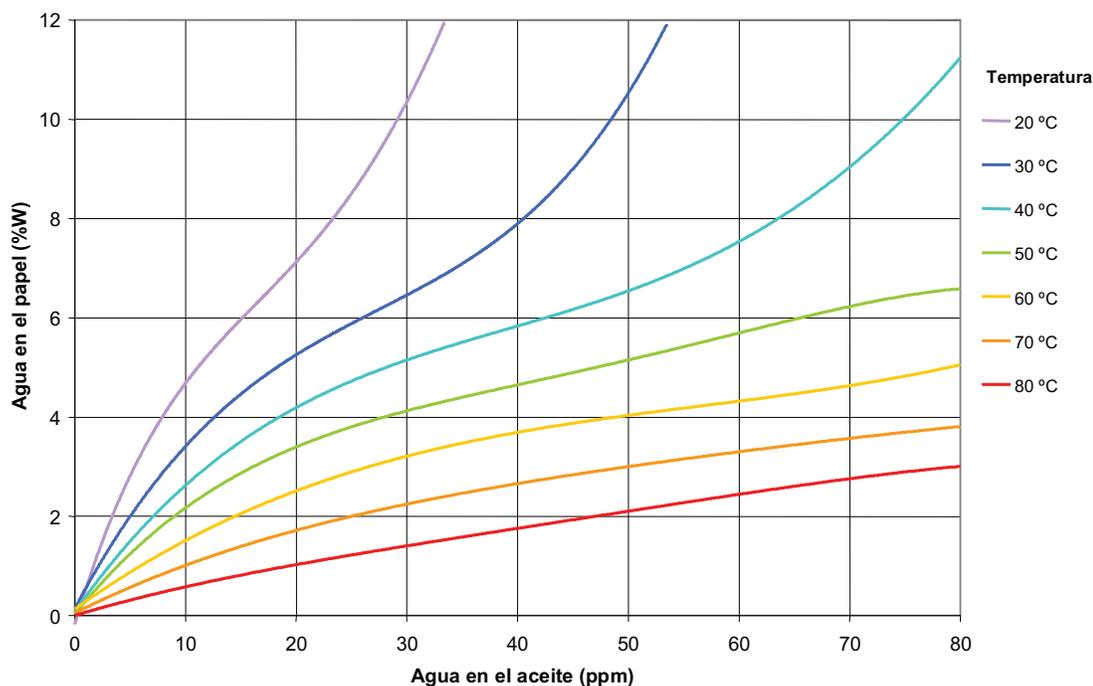


Figura 1.3. Curva de equilibrio de saturación del agua en el papel respecto al contenido de agua en el aceite aislante y la temperatura de operación del transformador. (MEDINA, 2006)

El comportamiento del agua en el aceite varía con la temperatura de acuerdo a una curva de saturación, que se puede observar en la figura 1.3, de la cual se obtienen factores para cada temperatura, que al multiplicarse por la cantidad de agua presente en el aceite, indica la cantidad de agua en porcentaje en peso que está presente en el papel aislante.

De manera elemental se afirma que *“Si la temperatura sube el sistema transfiere agua del papel al aceite y si la temperatura baja el sistema transfiere agua del aceite hacia el papel”* (GALLO, 2005)

Cuando el transformador trabaja a plena carga, que no debe superar el 80% de la capacidad total, este se encuentra a la mayor temperatura. Este es el mejor momento para tomar las muestras para el análisis de agua, puesto que bajo esas condiciones la cantidad de agua en el aceite será la mayor y permite tener una buena referencia para el mantenimiento.

Dentro de los análisis que se realizan a la muestra de aceite aislante, el de contenido de agua es el primero en realizarse puesto que el aceite tiende a captar rápidamente la humedad ambiental. Una pequeña cantidad de humedad captada por el aceite puede proyectar se en un elevado contenido de agua.

En el aceite aislante el agua está presente en el orden de partes por millón (ppm) y es por esto que es necesario utilizar un método muy preciso para su determinación. El método que existe para determinar cantidades muy pequeñas de agua es el Método de la Titulación Coulométrica de Karl Fischer, y es el más aceptado y utilizado para esta determinación. (CABELLO, 1985)

1.4. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL TITULADOR COULOMÉTRICO KARL FISCHER

El titulador coulométrico es un instrumento de análisis controlado con microprocesadores y su estructura más importante que es el recipiente de titulación, está formado por un electrodo de generación, un electrodo de detección y una celda electrolítica.

De esta sección, que se puede ver en detalle en la figura 1.4. se destacan el ánodo y el cátodo como los más importantes. Éstos son dos compartimientos separados por un diafragma de material cerámico poroso.

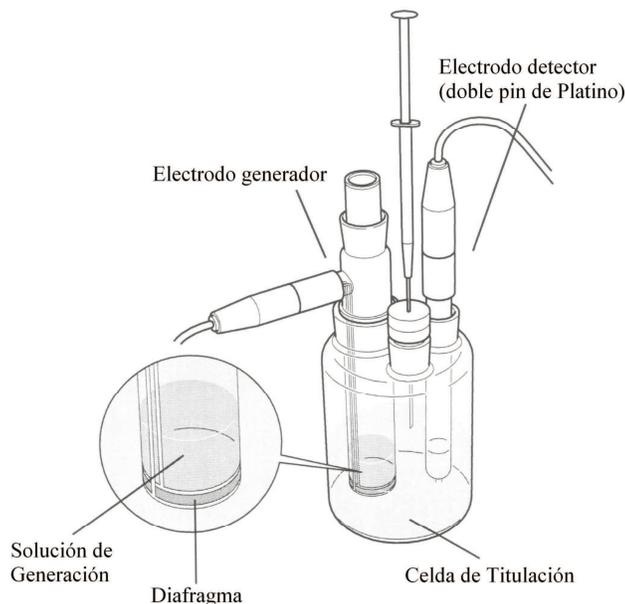


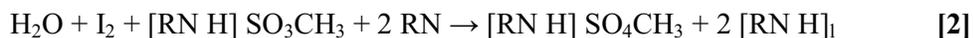
Figura 1.4. Esquema de la celda electrolítica del Titulador Coulométrico DL32 (METTLER TOLEDO, 2004)

Este equipo es totalmente automático, puesto que la generación de yodo debe ser controlada con mucha precisión en la titulación coulométrica. La generación debe ser lo suficientemente rápida y debe detenerse en el momento exacto del punto final.

El titulador coulométrico permite cuantificar cantidades de agua desde 1 ppm hasta 2100 ppm con una velocidad normal de generación de yodo. La velocidad de generación de yodo es la que determina en gran medida la precisión de la titulación, entre más lenta es la velocidad de generación, más precisa es la detección.

Este instrumento permite realizar una determinación rápida, fiable y simple del contenido de agua según la reacción de Karl Fischer.

La reacción típica de Karl Fischer se desarrolla mediante el mecanismo de reacción propuesto según las reacciones siguientes. (SCHOLZ, 1984)



Donde:

RN: Es la base imidazol

La velocidad de la reacción de Karl Fischer depende del pH del medio, esto se debe a que el dióxido de azufre no es oxidado por el yodo ante la presencia de agua, sino que debe formarse previamente el ión metil sulfito, como se muestra en la reacción 1, a partir del dióxido de azufre y metanol, para que sea éste ión el que posteriormente se oxide. (VERHOFF y KOK, 1978)

Una vez formado el ión metil sulfito, el agua presente en la muestra reacciona con yodo para oxidar al ión en presencia de alcohol y la base imidazol, según la reacción 2.



En la valoración coulométrica el yodo de la reacción se genera electroquímicamente y según la reacción 3, se requieren 2 electrones para convertir el yoduro a yodo, que va a reaccionar con el agua en relación estequiométrica de 1 a 1.

Yodo y agua reaccionan en proporción 1:1 según la Ley de Faraday, la cantidad de yodo generada es proporcional a la carga eléctrica 10,72 mC representan aproximadamente 1 µg de agua (METTLER TOLEDO, 2004).

Es decir que al determinar el consumo de corriente, el tiempo de titulación y con el peso de la muestra, el equipo entrega una medida para la cantidad de agua existente en la muestra introducida.

Tan pronto como se ha consumido por la reacción toda el agua, queda un pequeño exceso de yodo en la solución de recipiente que es detectado por el

electrodo de detección, cortándose el flujo de corriente que permite la generación de yodo.

1.5. TENSION INTERFACIAL EN EL ACEITE AISLANTE

La tensión interfacial es el análisis físico – químico más sensible a la presencia de los primeros productos de oxidación del aceite, que son generalmente hidrofílicos. Los primeros productos de oxidación como los alcoholes son los que primero se detectan con este análisis, de tal manera que se puede notar, prácticamente desde que el aceite empieza a trabajar dentro del transformador, que el aceite empieza a modificar su composición química.

Este análisis es considerado esencial dentro del grupo de pruebas físico – químicas del aceite aislante porque permite detectar el inicio del proceso de degradación del aceite. Con un análisis periódico de este parámetro, se puede seguir y monitorear el proceso de degradación para poder aplicar un tratamiento y recuperación cuando sea preciso.

Hay que destacar que para realizar el monitoreo del aceite aislante, el análisis de tensión interfacial está ligado con otro análisis muy importante que es el número de neutralización. El número de neutralización consiste en una titulación de una muestra de aceite con hidróxido de potasio hasta neutralizar las sustancias ácidas existentes. (GALLO, 2005)

La prueba de número de neutralización, no es sensible a compuestos como alcoholes o aldehídos debido a que no son sustancias ácidas lo que realza la importancia del análisis de tensión interfacial, que si permite detectar tempranamente el comienzo de la degradación del aceite aislante.

El análisis de tensión interfacial también permitirá revelar la presencia de ácidos carboxílicos, componentes de la descomposición avanzada del aceite, pues es sensible a su presencia.

1.6. PRINCIPIO DE MEDICIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL

Se utiliza para la determinación, un instrumento denominado tensiómetro superficial, que se muestra en la figura 1.5, que permite determinar la tensión interfacial aparente de la interfaz formada entre dos líquidos no miscibles con distintos pesos específicos.



Figura 1.5. Fotografía del tensiómetro superficial Fisher.

Este equipo utiliza los principios de operación desarrollados por el bioquímico Pierre Lecomte du Noüy para estudios de plasma (FISHER SCIENTIFIC, 2004). Bajo estos principios un anillo de dimensiones conocidas es colocado en la interfaz formada entre los dos líquidos. El anillo suspendido del brazo de palanca y sostenido por la torsión de un alambre, permite que el incremento de torsión en el alambre sea medible y proporcional a la tensión interfacial aparente.

La figura 1.6, muestra el anillo empleado, que conserva las características indispensables para el análisis. Está construido de una aleación de Iridio y Platino. (ASTM, 1999)

El anillo debe estar soldado en un círculo continuo y unido a dos sujetadores paralelos. La circunferencia del anillo debe ser mínimo de 40,0 mm y el diámetro del alambre del anillo debe ser alrededor de 0,3 mm. La relación (R/r) entre el mayor radio del anillo (R) y el radio del alambre (r) debe ser conocido hasta la tercera cifra significativa. Los soportes paralelos deben tener al menos 25,0 mm de longitud. (ASTM, 1999)



Figura 1.6: Fotografía de los anillos de Pt -Ir SERTINLAB EI/03/01 y EI/03/02 utilizados en el análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua.

Para determinar la tensión superficial o interfacial, el equipo debe estar calibrado adecuadamente para lo cual se requiere conocer con precisión las dimensiones de la circunferencia del anillo y el calibre del alambre con el que está construido.

La tensión leída en el equipo, requiere ser corregida debido a: las condiciones ambientales de análisis y a las propiedades del aceite aislante analizado. Para este fin se utiliza la ecuación 4 para calcular el factor de corrección (F). (FISHER SCIENTIFIC, 2004)

$$F = 0,7250 + \sqrt{\frac{1,452 \cdot TI}{C^2(D-d)} + 0,04534} - \frac{1,679}{R/r} \quad [4]$$

Donde:

- TI*: Tensión superficial o interfacial aparente [Dinas/cm]
- C*: circunferencia del anillo [mm]
- D*: densidad del agua a la temperatura de análisis, [g/ml]
- d*: densidad del aceite aislante a la temperatura de análisis [g/ml]
- R*: radio del anillo [mm]
- r*: calibre del alambre del anillo [mm]

Una vez obtenido el factor de corrección, que incluye la influencia de la temperatura, densidades de los líquidos que forman la interfaz, las dimensiones del anillo y la tensión interfacial aparente; éste factor se multiplica por la tensión interfacial leída, para obtener la tensión interfacial real que es la que se podrá entregar como resultado.

1.7. DENSIDAD RELATIVA DEL ACEITE AISLANTE

“En el Sistema Internacional de unidades la relación entre la densidad de una sustancia y la densidad del agua a 15 °C es conocida como densidad relativa, mientras que el antiguo término gravedad específica, es la relación entre la densidad de la sustancia y la del agua a 60 °F”. (PERRY et al, 1999)

Este análisis dentro del grupo de las pruebas físico – químicas es importante en la medida que permite identificar tanto la base del aceite como la posible presencia de contaminantes peligrosos como los bifenilos poli clorados.

La densidad relativa de un aceite aislante es función principalmente, de la naturaleza química de las bases que lo componen. Un aceite de base nafténica posee una densidad relativa entre 0,8400 y 0,9000 mientras que los aceites de base parafínica tienen densidades relativas menores que 0,8400. (GALLO, 2005)

Una densidad relativa mayor que 0,9000 puede ser indicativa de dos situaciones diferentes, la primera que se trate de un aceite siliconado, cuya densidad varía entre 0,9000 y 0,9700. La segunda posibilidad de tener una densidad relativa

mayor a 0,9000 es que el aceite analizado posea gran contaminación con bifenilos poli clorados. (ASTM, 2005b)

Adicionalmente la gravedad específica es un factor que determina el uso de un determinado tipo aceite, de acuerdo a la facilidad que posea para cambiar su densidad relativa con un cambio de temperatura.

Al calentarse el aceite producto del funcionamiento del transformador, su densidad relativa debe disminuir y hacer que éste aceite caliente suba hasta llegar al nivel en que puede salir por las tuberías de los radiadores. En los radiadores este aceite se enfriará al irradiar el calor al ambiente que lo rodea, una vez frío, la densidad relativa del aceite deberá aumentar nuevamente y el aceite bajará por los radiadores para caer en la parte inferior de la cuba del transformador.

Se puede ver que el efecto de la temperatura sobre la densidad relativa es inverso (CARHART y CHUTE, 1992). Este factor hace que la función refrigerante del aceite aislante dentro del transformador sea posible.

1.8. PRINCIPIO DE MEDICIÓN DE DENSIDAD RELATIVA DE UN LÍQUIDO

El método de la medición de la densidad relativa se denomina Método del Hidrómetro. Este método está basado en el Principio de Arquímedes.

El principio de Arquímedes es un principio físico que afirma que un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido estático, será empujado con una fuerza igual al peso del volumen de fluido desplazado por dicho objeto. (CABALLERO, 1988)

De este modo, cuando un cuerpo está sumergido en el fluido se establece un equilibrio hidrostático resultante de la sumatoria de fuerzas aplicadas, una que actúa siempre hacia arriba a través del centro de gravedad del cuerpo y es el empuje, y otra que es el peso real del cuerpo sumergido que actúa también en el centro de gravedad pero en forma vertical y hacia abajo. La resultante es de valor igual al peso del fluido desplazado. Su ecuación se describe como:

$$F_y = m \cdot g = \rho_f \cdot V \cdot g \quad [5]$$

Donde:

- F_y : fuerza resultante en el eje "y"
- ρ_f : densidad del fluido
- V : volumen del cuerpo sumergido
- g : aceleración de la gravedad

Esto significa que cualquier cuerpo se hundirá más en un líquido de menor densidad y desalojara más líquido. El peso del líquido desalojado por el cuerpo deberá ser igual al peso del cuerpo para que el cuerpo flote. (CARRILLO, 2006)

Para determinar experimentalmente la densidad relativa, se emplea un instrumento que se basa en el principio de Arquímedes, este instrumento es el hidrómetro. Los hidrómetros son instrumentos de vidrio que están formados por una porción inferior más amplia que el vástago. Esta porción, contiene un peso metálico en la punta, el vástago en cambio es el que contiene a la escala. Se puede apreciar en la figura 1.7 la forma y características de los hidrómetros utilizados.



Figura 1.7 Hidrómetro de Inmersión ASTM

El hidrómetro, desplaza un volumen de fluido al ser sumergido en éste. El líquido entonces, alcanza una altura determinada que en el vástago del fluido se marca como un doble menisco. La lectura de la escala a la altura del menisco, en el punto apropiado de lectura indica el valor de la densidad relativa del fluido.

El hidrómetro utilizado posee una escala graduada en unidades de densidad relativa, que son números adimensionales referidos internacionalmente como 60/60 °F. Cada hidrómetro abarca un rango de 0,0500 unidades, por ejemplo, de 0,8500 a 0,9000.

La lectura del hidrómetro deberá ser corregida mediante un factor, puesto que estos instrumentos están calibrados para trabajar a la temperatura de referencia 15 °C. El factor de corrección se calcula mediante la ecuación 6.

$$f = \frac{1}{1 - \left\{ 23 \times 10^{-6} \cdot (t - r) \right\} - \left[2 \times 10^{-8} \cdot (t - r)^2 \right]} \quad [6]$$

Donde:

- f*: factor de corrección
- t*: temperatura a la que se realiza el análisis [°C]
- r*: temperatura de referencia [°C]

1.9. REQUISITOS TÉCNICOS PARA LOS MÉTODOS DE ENSAYO Y VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ENSAYO ESPECIFICADOS POR LA NORMA ISO/IEC 17025:2005

La norma ISO/IEC 17025:2005 indica de manera general que el laboratorio debe aplicar los métodos y procedimientos más apropiados para todos los ensayos que se encuentren contemplados dentro de su alcance de acreditación.

Para seleccionar los métodos de análisis el laboratorio deberá tomar en cuenta la satisfacción de las necesidades del cliente y escoger los métodos que sean más apropiados para los ensayos que realiza.

De preferencia se deben utilizar normas internacionales, regionales o nacionales publicadas por organizaciones técnicas reconocidas. En este caso, se asegurará de utilizar la última versión vigente de la norma.

También se pueden utilizar los métodos desarrollados por el laboratorio o los métodos adoptados por el laboratorio si son apropiados para el uso previsto y si han sido validados.

En cualquiera de los casos el cliente debe estar informado del método elegido. Y el laboratorio deberá asegurar que es capaz de aplicar correctamente los métodos normalizados antes de utilizarlos para los ensayos.

Antes de elaborar los métodos de ensayo es conveniente elaborar procedimientos iniciales antes de la realización de los mismos. Estos procedimientos deberán contener, como mínimo, lo siguiente:

- Una identificación apropiada
- El alcance
- La descripción del tipo de muestra a analizar
- Los parámetros o las magnitudes y los rangos a ser determinados
- Los aparatos y equipos, con la inclusión de los requisitos técnicos de funcionamiento
- Los patrones de referencia y los materiales de referencia requeridos
- Las condiciones ambientales requeridas y cualquier período de estabilización que sea necesario.
- La descripción del procedimiento, incluida la siguiente información: la identificación, manipulación, transporte, almacenamiento y preparación de las muestras; la verificación del correcto funcionamiento de los equipos y cuando corresponda su calibración y ajuste; el método de registro de las observaciones y de los resultados y las medidas de seguridad necesarias.
- Los criterios o requisitos para la aprobación o el rechazo de las mediciones

Una vez que se haya establecido el procedimiento inicial, hecho los ajustes necesarios para el fiel cumplimiento de las normas y estandarizado el manejo de muestras con base en el conocimiento del personal técnico y en las observaciones de normas internacionales, se procederá a realizar la validación del método para confirmar a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares de un método para un uso específico previsto. (INEN, 2006)

Para el correcto desarrollo de los métodos de análisis, el laboratorio debe tener instrucciones para el uso y el funcionamiento de todos los equipos, esto incluye instrucciones del fabricante, normas internacionales o nacionales aplicadas, manuales de mantenimiento y datos de referencia correspondientes al trabajo del laboratorio. Estos documentos se deben mantener actualizados y estarán disponibles para el todo el personal técnico.

Se deben incluir dentro de los métodos de análisis validados los parámetros de muestreo, manipulación de muestras, almacenamiento de las muestras con límites de tiempo de acuerdo a la sensibilidad de cada método y preparación de las muestras que puedan influir en los resultados. Adicionalmente, dentro de los procedimientos debe constar la estimación de la incertidumbre de la medición incluyendo técnicas estadísticas para el análisis de los datos de los ensayos, de las calibraciones o de la validación de los métodos.

Cuando las normas internacionales, regionales o nacionales, u otras especificaciones reconocidas se encuentran redactadas en una forma tal que el personal técnico no puede utilizarlas tal como fueron publicadas, se deberá volver a escribir bajo la forma de procedimientos internos dichos documentos. Puede ser necesario proveer documentación adicional para los pasos opcionales del método o para los detalles complementarios que el personal técnico del laboratorio estime necesarios.

El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el fin previsto. (INEN, 2006)

Para realizar una validación adecuada que permita evaluar el desempeño de un método, es conveniente utilizar una o varias de las técnicas siguientes:

- Calibración mediante el uso de patrones o materiales de referencia
- Comparaciones interlaboratorios;
- Evaluación sistemática de los factores que influyen en el resultado

- Evaluación de la incertidumbre de los resultados basada en el conocimiento científico de los principios teóricos del método y en la experiencia práctica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

2.1.1. MATERIALES

- Análisis de Contenido de Agua
 - Jeringas de Transferencia de vidrio de 5 y 10 ml de capacidad.
 - Agujas desechables No. 18.
 - Septums (empaques) utilizados para sellar el puerto de inyección de la muestra.
 - Grasa de sellado de silicona.
 - Vasos desechables de polietileno.
 - Desecador con sílica gel
- Análisis de Tensión Interfacial
 - Anillo fabricado en aleación de Platino-Iridio, Fischer, Alemania.
 - Vaso de precipitación de vidrio de 50 ml de capacidad marca BOECO, Alemania.
 - Patrones físicos de 100 mg y 500 mg con certificado de calibración, Mettler Toledo, Suiza.
 - Tubo de ensayo de vidrio de 15 ± 2 ml.
 - Pinza de acero inoxidable
 - Mechero Bunsen

- Análisis de Densidad relativa
 - Cilindro hidrométrico de vidrio claro.

2.1.2. EQUIPOS

- Análisis de Contenido de Agua
 - Titulador Coulométrico modelo DL 32 con un electrodo detector de doble punta de platino, un electrodo generador con diafragma, recipiente de titulación, agitador magnético y unidad de control, Mettler Toledo, Suiza.
 - Balanza semi-analítica con precisión de 0,001 g, Modelo PS-385, Mettler Toledo, Suiza.
- Análisis de Tensión Interfacial
 - Tensiómetro Superficial, Modelo 21 catálogo No. 14-814, Fisher Scientific, Estados Unidos.
- Análisis de Densidad relativa
 - Hidrómetro de vidrio de densidad relativa bajo especificación ASTM E100, rango 0,8000 a 0,8500, modelo 105H, Chase, Estados Unidos.
 - Hidrómetro de vidrio de densidad relativa bajo especificación ASTM E100, rango 0,8500 a 0,9000, modelo 106H, Chase, Estados Unidos.
 - Hidrómetro de vidrio de densidad relativa conforme a la especificación E100 o ISO 649-1, Trazabilidad NIST, rango 0,8500 a 0,9000, modelo ASTM 86H, Fisher, Estados Unidos.
 - Termómetro bajo especificación ASTM E1, rango -10 °C a 90 °C, modelo N16B-19C, Ertco, Estados Unidos.

2.1.3. REACTIVOS

- Análisis de Contenido de Agua
 - HYDRANAL® - Coulomat AG, Riedel-de Haën, Alemania.
 - Cloroformo grado analítico, pureza mayor al 99,99%, Fisher, Estados Unidos.
 - Metanol grado analítico, pureza mayor al 99,99%, Fisher, Estados Unidos.
 - Ampolla de 5 ml. de HYDRANAL® - Coulomat CG, Riedel-de Haën, Alemania.
 - Estándar de contenido de agua SERTINLAB STD-01, Water Standard 0,1, concentración 0,10 mg H₂O en 1 g de estándar, Riedel-de Haën, Alemania.
 - Material de Referencia *SERTINLAB MR – 01: 8506a Moisture in Transformer Oil*, con certificado de concentración, Absolute Standards, Estados Unidos.
- Análisis de Tensión Interfacial
 - Metil - Etil Cetona (MEK) grado analítico, pureza mayor al 99,99%, Fisher, Estados Unidos.
 - Agua de Alta Pureza con conductividad $\leq 2,5 \mu\text{S/cm}$, Electroguayas, Central Térmica Trinitaria, Ecuador.
- Análisis de Densidad relativa
 - Estándar para densidad SERTINLAB STD-03, densidad a 20 °C de 0,8021 g/ml, Parangon Scientific, Reino Unido.
 - Estándar para densidad SERTINLAB STD-04, densidad a 20 °C de 0,8528 g/ml, Parangon Scientific, Reino Unido.

- Estándar para densidad SERTINLAB STD-05, densidad a 20 °C de 0,8723 g/ml, Parangon Scientific, Reino Unido.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. ANÁLISIS DE CONTENIDO DE AGUA POR TITULACIÓN COULOMÉTRICA DE KARL FISCHER

2.2.1.1. Mantenimiento del Coulómetro Mettler Toledo DL32

Se limpió el recipiente de titulación con agua caliente y detergente líquido para retirar completamente los residuos de aceite y reactivos. Se enjuagó con agua desmineralizada. Se bañó con metanol para retirar parcialmente el agua. Se secó en estufa a 80 ± 5 °C por dos horas, se sacó y se colocó para dejar enfriar en el desecador.



Figura 2.1. Secado y ensamblado del coulómetro Mettler Toledo DL32. (a) Secado de la celda de titulación y el electrodo generador en estufa a 70 °C. (b) Enfriamiento de la celda y el electrodo en el desecador para evitar adición de humedad ambiental. (c) Ensamblaje del equipo de acuerdo a las indicaciones del fabricante. (d) sellado de las uniones esmeriladas con grasa de silicona para alto vacío.

El electrodo generador se limpió dejándolo sumergido en metanol y se usó el aspirador de líquidos provisto en el equipo para extraer el fluido a través de la membrana y se aseguró que los poros en el diafragma quedaran despejados. Se colocó el electrodo limpio en la estufa a 70 ± 5 °C durante una hora para secarlo, luego se sacó para dejarlo enfriar en el desecador.

Luego se reensambló el recipiente de acuerdo a las recomendaciones del fabricante y en cada unión del recipiente se puso grasa de sellado de silicona. Estos pasos del mantenimiento se pueden ver en la figura 2.1.

Se vertió en el electrodo generador una ampolla de HYDRANAL® CG.

Se vertió en el recipiente de titulación 120 ml de la solución de recipiente formada por una mezcla 1:1 de HYDRANAL® AG y cloroformo grado analítico.



Figura 2.2. Soluciones del coulómetro Mettler Toledo DL32, llenado y reacción. (a) Ampolla para el electrodo generador y soluciones para mezcla de la celda de titulación. (b) Llenado del electrodo generador con la ampolla de HYDRANAL® CG. (c) Vertido de la mezcla 1:1 de cloroformo ACS e HYDRANAL® AG en la celda de titulación. (d) Comienzo de la reacción de generación de yodo una vez encendido el equipo.

Se tuvo en cuenta las siguientes recomendaciones:

- Se realizó la limpieza con el uso de metanol.
- Se hizo una limpieza periódica del sistema, la frecuencia dependió del resultado de la verificación del equipo y además de la cantidad muestras analizadas y la cantidad de agua que hayan tenido las mismas, ya que el reactivo toleró un límite máximo de agua analizada de 500 ppm.
- Este contenido límite de agua debió vigilarse cuidadosamente, al analizar una muestra cerca del límite al igual que al analizar una muestra cuyo contenido de agua provocó el sobrepaso de este límite. En los casos que esto ocurrió, el contenido de agua analizado nuevamente luego del cambio de los reactivos, fue más bajo. Se prefirió siempre trabajar por debajo del límite de 500 ppm.
- El nivel de los líquidos de la celda de titulación se vigiló cuidadosamente, fue muy importante que el nivel del líquido del lado de la solución de recipiente estuviera siempre más abajo que el nivel del líquido del lado de la solución generadora, como se puede apreciar en la figura 2.3



Figura 2.3. Fotografía de la celda de titulación y los niveles de las soluciones antes del encendido en el Titulador Coulométrico Karl Fischer, Mettler Toledo DL-32.

- Se reemplazaron los reactivos también cuando en la celda de titulación o en cualquiera de sus componentes se formaba una emulsión ya que éstas pueden llevar a resultados erróneos.

2.2.1.2. Procedimiento de calibración del coulómetro Mettler Toledo DL32

La calibración se la realizó una vez al año de acuerdo al procedimiento descrito a continuación.

- Se realizó un mantenimiento completo al equipo según lo descrito en el numeral 2.2.1.1 de este documento.
- Se permitió que los reactivos nuevos de la solución generadora y de la solución de recipiente, se estabilizaran dentro de la celda, para lo cual, se dejó por 2 horas en reposo la carga de la celda de titulación, antes de encender el equipo.
- Se realizó la verificación de la balanza según el Instructivo SERTINLAB I/SERT/02 y una vez que estuvo realizado este proceso se realizó 3 mediciones del estándar, de acuerdo a lo indicado a continuación:
 - Se presionó la tecla “Method” y se eligió el método 101 – AC- D
 - Se cambió los datos de la muestra dentro del método de 2,0 a 8,0 g a un peso de 0,5 a 1,2 g.
 - Se hizo correr el método, al presionar la tecla “Run” y luego la tecla “F3” (OK).
 - Se esperó a que se estabilice el potencial (potencial ≤ 100 mV). Y una vez que esto ocurrió se dejó estabilizar por al menos 5 minutos antes de proceder con la primera inyección del estándar.
 - Se abrió la ampolla de la solución estándar *SERTINLAB STD-01*.
 - Se enjuagó una jeringuilla de vidrio graduada de 5ml con aproximadamente 0,5 ml de estándar y se desechó este volumen.

- Se tomó todo el contenido de la ampolla en una jeringa de vidrio. Para reducir el riesgo de que ingrese humedad al estándar, se colocó en la punta de la aguja, un tapón de caucho para sellar la entrada de la aguja.
- Se colocó la jeringuilla con el estándar sobre el plato de la balanza, y se encendió la balanza (sin retirar la jeringuilla).
- Fijándose que en la pantalla del equipo el valor del potencial esté por debajo de los 100 mV y que la deriva sea menor que 10, se presionó la tecla “F3” (OK) hasta que la pantalla del titulador mostró la orden “Inyectar la muestra”.
- Se retiró entonces la jeringuilla de la balanza y se la llevó de modo horizontal hasta estar muy cerca del puerto de inyección.
- Se retiró el corcho que cubre la punta de la aguja y se sostuvo el émbolo de la jeringuilla de modo que no se moviera de la posición inicial y cuidadosamente se inyectó una cantidad de $1,0 \pm 0,2$ ml de estándar.
- Se sacó la aguja del puerto de inyección y se colocó la jeringuilla en posición horizontal, rápidamente se puso el corcho en la punta de la aguja y se llevó nuevamente la jeringuilla a la balanza. La balanza marcó una diferencia de peso, que corresponde al peso del estándar introducido.
- Se presionó la tecla “F3” (OK) y se esperó el tiempo de mezcla indicado en la pantalla. Cuando el equipo ha finalizado la reacción en el recipiente de titulación, solicitará el peso del estándar que se introdujo con el teclado numérico.

Entonces el equipo presentó en la pantalla el valor de contenido de agua encontrado en partes por millón. Se repitió nuevamente el procedimiento hasta acabar el contenido total de la ampolla. Alcanzaron entre 3 y 4 determinaciones aproximadamente.

Los datos de calibración se registraron y luego fueron procesados estadísticamente; se siguió los siguientes puntos:

- Se estableció que las variables que aportan a la incertidumbre de calibración fueron las dos: valor medido (X_1) y valor real o certificado (X_2). Se calculó el error de calibración del equipo mediante la ecuación 7.

$$\begin{aligned} \text{Error} &= \text{Valor medido} - \text{Valor real} \\ E &= X_1 - X_2 \end{aligned} \quad [7]$$

- Se evaluó la incertidumbre de la calibración al aplicar la ley de propagación de las incertidumbres de acuerdo a la ecuación 8.

$$u(y)^2 = \sum_{i=1}^n c_i^2 \cdot u(x_i)^2 \quad [8]$$

Donde:

- $u(y)$: incertidumbre de la función y
- c_i : coeficiente de sensibilidad respecto a la variable x_i
- $u(x_i)$: incertidumbre combinada de la variable x_i

- Se determinó entonces los coeficientes de sensibilidad para cada una de las variables; estos coeficientes resultaron de derivar la función respecto a cada una de las variables según lo indica la ecuación 9.

$$c = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad [9]$$

Donde:

- f : función que define la medición del contenido de agua
- x_i : variable para la cual se desea determinar el coeficiente de sensibilidad

- Se tomó en cuenta todas las posibles fuentes de incertidumbre que se muestran en la tabla 2.1, separándolas en fuentes tipo A y tipo B y se evaluó los aportes de cada una de acuerdo con las ecuaciones 10, 11, 12 y 13 según corresponda.

Tabla 2.1. Fuentes de incertidumbre de la calibración del coulómetro

Variable	x_1 (Valor Medido)	x_2 (Valor Real)
Incertidumbre asociada a	Equipo	Estándar
Incertidumbre Tipo A	Desviación Estándar	No aplica
Incertidumbre Tipo B	Resolución	Certificado del fabricante
	Deriva	

La desviación estándar de la respuesta del equipo se evaluó mediante la ecuación 10.

$$u_A = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad [10]$$

Donde:

- u_A : incertidumbre de la desviación estándar
- σ : desviación estándar de las mediciones
- n : número de mediciones realizadas

Para evaluar el aporte de la resolución de un equipo se empleó la ecuación 11.

$$u_R = \frac{\text{resolución del equipo}}{\sqrt{3}} \quad [11]$$

En el caso de la deriva, se estimó la máxima deriva histórica entre dos certificados de calibración consecutivos expresada por la ecuación 12.

$$u_D = \frac{|C_n - C_{n-1}|_{\text{máx}}}{\sqrt{3}} \quad [12]$$

Donde:

- C_n : corrección de la calibración en el año n
- C_{n-1} : corrección de la calibración en el año n-1

El aporte a la incertidumbre que corresponde al estándar de calibración, viene expresado en el certificado del fabricante. Su aporte se determina a través de la ecuación 13.

$$u_{STD} = \sigma_{\text{Certificado}} \quad [13]$$

Donde:

- u_{STD} : incertidumbre del estándar de calibración
- $\sigma_{\text{Certificado}}$: desviación estándar del contenido de agua del estándar

- Se calculó la incertidumbre combinada de calibración del coulómetro mediante la ecuación 14 que se muestra a continuación.

$$u(E) = \sqrt{u_A^2 + u_R^2 + u_D^2 + u_{STD}^2} \quad [14]$$

- Se obtuvo la incertidumbre expandida de calibración por la multiplicación de la incertidumbre combinada y el factor de cobertura que corresponde a un nivel de confianza del 95%.

Una vez que se tuvieron los parámetros de la calibración, se emitió un informe de calibración y se colocó el adhesivo, que con base en la norma ISO 17025:2005 debe ser de color verde y debe contener como datos: la empresa que calibra, identificación del equipo, número de serie del equipo y la fecha de calibración. Este adhesivo se puede ver en la figura 2.4.

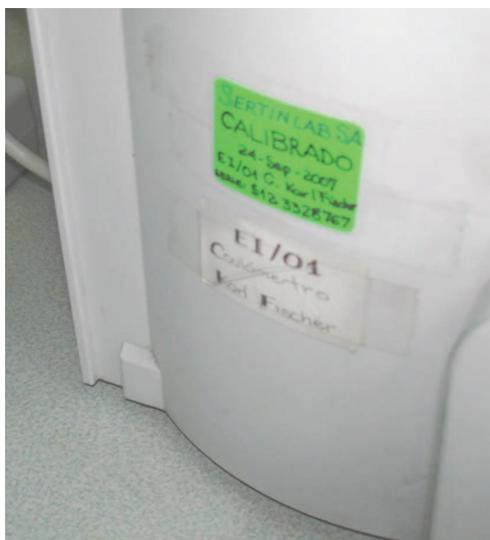


Figura 2.4. Adhesivo de calibración del coulómetro Mettler Toledo DL32.

2.2.1.3. Procedimiento de verificación de la calibración del coulómetro

Antes de la verificación del equipo, se procedió a realizar el mantenimiento del mismo según el procedimiento descrito en el numeral 2.2.1.1 de este documento.

La exactitud de la titulación, el buen funcionamiento del instrumento y la calidad de los reactivos fueron verificados periódicamente, esto es, una verificación por cada 10 veces que se hubieren cambiado las soluciones de recipiente y generadora.

Es importante indicar que, cuando se realizó el cambio de las soluciones, previo a la verificación, se permitió que los reactivos nuevos de la solución generadora y

de la solución de recipiente se estabilizaran dentro de la celda, para lo cual, se debió dejar 2 horas en reposo la carga de la celda de titulación, antes de encender el equipo.

Para verificar el equipo, se utilizó un estándar, que estuvo en presentación de ampollas de vidrio con el contenido de agua especificado en un certificado de análisis de cada paquete.

Previo a realizar la verificación del equipo se realizó la verificación de la balanza según el Instructivo SERTINLAB I/SERT/02.

El procedimiento es el mismo que para realizar la calibración del coulómetro en cuanto a la preparación del equipo y las lecturas del estándar. En este caso, los datos de verificación se anotan en el formato SERTINLAB FPE0101 pero no se emite ningún informe. Se anotará en el mismo formato cualquier observación y el porcentaje de error promedio de las lecturas realizadas, que no podrá ser mayor al 5%.

2.2.1.4. Procedimiento de Análisis de Muestras de Aceites Aislantes

El análisis de contenido de agua fue realizado primero entre todos los análisis físico – químicos, de acuerdo al procedimiento siguiente:

- Se homogenizó la muestra, al invertir suavemente el envase cuatro veces, antes de proceder a extraer una alícuota de la muestra
- Se extrajo del frasco de muestreo, aproximadamente 20 ml de aceite en un vaso plástico desechable pequeño.
- Se homogeneizó la jeringuilla de 10 ml (sin la aguja) en varios enjuagues con la muestra, se usó la cantidad necesaria (aprox. 15 ml) y se tomó con la jeringuilla entre 5 y 8 ml de muestra.
- Se colocó la aguja en la jeringuilla, y con la jeringuilla en posición vertical (aguja hacia arriba) se dio golpes suaves al émbolo para retirar las burbujas presentes en la muestra.

- Se vertió una pequeña cantidad de aceite a través de la aguja hacia un recipiente de desechos para homogenizar la aguja.
- Se vació la cantidad de muestra suficiente, para que el volumen de aceite que quedó dentro de la jeringuilla fuera de 4 ± 1 ml. y se presionó la tecla "Method" para elegir el método 101 – AC- D
- Se verificó que en los datos de la muestra el peso de muestra sea de 2,000 a 8,000 g. Se colocó la jeringuilla con la muestra sobre el plato de la balanza y se taró la balanza.
- Se hizo correr el método al presionar la tecla "Run" y luego la "F3" (OK).
- Se esperó a que se establezca el potencial (potencial ≤ 100 mV). Y una vez ocurrido esto se permitió estabilizar por al menos 5 minutos antes de proceder con la primera inyección de la muestra.
- Fijándose que en la pantalla del equipo el valor del potencial esté por debajo de los 100 mV y que la deriva sea menor que 10, se presionó la tecla "F3" (OK) hasta que la pantalla del titulador mostró la orden "Inyectar la muestra".
- Se retiró entonces la jeringuilla de la balanza y se inyectó toda la muestra por el puerto de inyección. Y se colocó la jeringuilla vacía en la balanza. La balanza marcó una diferencia de peso, que correspondió al peso de la muestra introducida.
- Se presionó la tecla "F3" (OK) y se esperó el tiempo de mezcla indicado en la pantalla. Cuando el equipo finalizó la reacción en el recipiente de titulación, el equipo solicitó el peso de la muestra para poder entregar el valor del agua encontrado en ppm y se registró este valor en el formato SERTINLAB FMC0404.

2.2.2. ANÁLISIS DE TENSIÓN INTERFACIAL ENTRE ACEITE AISLANTE Y AGUA POR EL MÉTODO DEL ANILLO

2.2.2.1. Procedimiento de mantenimiento del tensiómetro Fisher

Antes de utilizar el tensiómetro, éste fue colocado en una mesa firme que evitó que la vibración ambiental pueda afectar las pruebas. El tensiómetro y la mesa se muestran en la figura 2.5. La mesa cuenta con una plancha de mármol, que permitió que el instrumento permanezca nivelado durante los ensayos.



Figura 2.5. Fotografía del Tensiómetro Superficial Fisher donde se aprecia la mesa de mármol que ofrece estabilidad ante las vibraciones.

Para las mediciones el equipo operó en modalidad semiautomática. Bajo este modo de trabajo, se utilizó un motor eléctrico, para bajar la plataforma sobre la cual se colocó el recipiente de vidrio.

Dentro del mantenimiento del equipo, una de las partes más importantes que se realizó fue el procedimiento de rectificación de las características del anillo de platino-iridio, que se considera la pieza más delicada del tensiómetro. El anillo de Pt -Ir utilizado, debió mantener sus alambres rectos y conservar la forma para cumplir los requerimientos, sin embargo, existieron ocasiones en las cuales el

anillo perdió las características de sus alambres y/o su forma, debido a una manipulación brusca o una caída no intencional.

Se aprovechó la maleabilidad y ductilidad de la aleación y se empleó adecuadamente las herramientas adaptadas para el efecto con el fin de rectificar cualquier inconformidad de la forma del anillo. El delicado procedimiento se detalla a continuación y se puede ver en la serie de fotografías mostradas en las figuras 2.6 y 2.7.

- Se rectificó la continuidad y la regularidad del diámetro de la circunferencia que formaba el anillo, se usó para ello una tapa esmerilada de vidrio de forma cónica con un diámetro máximo de 1,50 cm.
- Se corrigió el plano de la circunferencia del anillo y también el plano de los alambres sujetadores. Para este fin, se emplearon los prismas rectangulares más grandes de dimensiones: 2,00 x 2,50 x 7,00 cm. Se usó como base el plano de 7,00 x 2,50 cm de modo que la barra de los sujetadores quedó por fuera de los prismas. Se aplicó con los prismas más grandes presión tanto de forma horizontal (prisma contra prisma) como en forma vertical (prismas contra mesa de mármol).



Figura 2.6. Primera parte de la rectificación de las propiedades del anillo de Pt – Ir. (a) Herramientas utilizadas. (b) Rectificación de la circunferencia del anillo. (c) Rectificación del plano de la circunferencia. (d) Control de plano de la circunferencia y del plano de los alambres sujetadores.

- Con los prismas más pequeños, de dimensiones: 1,00 x 2,00 x 5,50 cm; se reguló la linealidad de los alambres sujetadores del anillo. Se introdujo uno de los prismas en el espacio entre sujetadores y por encima del anillo plano.
- Con el otro prisma del mismo tamaño, se ejerció presión contra el que está dentro del espacio entre los sujetadores, se cuidó de mantener la arista larga de los prismas perpendicular a la barra que une los alambres sujetadores.
- Se enderezó también, el alambre del gancho del anillo para lo cual se utilizó el borde de los prismas más grandes para corregir el ángulo entre la barra sujetadora y el gancho hasta que éste fue de 90°.

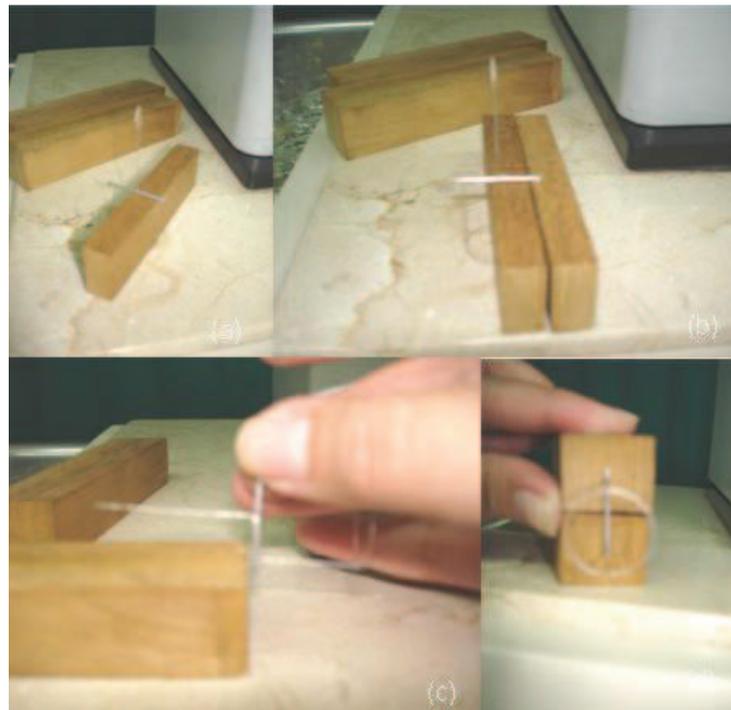


Figura 2.7. Segunda parte de la rectificación las propiedades del Anillo de Pt – Ir. (a) enderezada de sujetadores verticales, (b) rectificación de sujetadores, (c) aplanamiento de gancho de sujeción, (d) corrección del ángulo del alambre vertical de gancho.

- Se presionó el gancho entre los prismas más grandes, con la barra sujetadora paralela a la cara lateral de los prismas.

2.2.2.2. Procedimiento de calibración del tensiómetro

La calibración se realizó una vez cada seis meses para verificar el correcto funcionamiento del tensiómetro. Se lleva a cabo del modo siguiente:

- El tensiómetro antes de la calibración debió nivelarse para lo cual se usó un instrumento de nivel de burbuja provisto en el mismo equipo en la base de la caja, se ajustó las topes de apoyo de la base hasta que la burbuja estuvo centrada en el marcador de nivel
- El anillo se desmontó del equipo con la pinza de acero inoxidable y se limpió. La limpieza se realizó por inmersión del anillo en un contenedor con metil etil cetona por 5 segundos sin mecer el anillo.
- Seguidamente, se flameó el anillo en un mechero Bunsen, meciéndolo para obtener un calentamiento rápido y uniforme. El anillo calentó por un máximo de 5 segundos solamente hasta que se tornó ligeramente naranja.
- Se volvió a colocar el anillo en el gancho al final del brazo de medición del equipo. Se aseguró el sistema de detención del brazo (seguro hacia arriba).
- Sobre el anillo de Pt-Ir en el gancho al extremo izquierdo de la palanca, se colocó una tira de papel, previamente recortada de 1,50 x 2,00 cm, que cubrió la circunferencia del anillo plano. Este papel actuó como base sobre la que se colocaron las pesas de calibración.
- Se soltó el brazo de torsión (seguro hacia abajo) y se ajustó la perilla en el lado derecho de la caja hasta que la aguja y su imagen en el espejo estuvieron perfectamente alineadas con la marca de referencia en el mismo espejo.
- Se giró la perilla por debajo del dial principal (en el frente del equipo) hasta que se observó el cero en la escala externa del dial del vernier. Se aseguró el brazo de torsión.

- Se colocaron dos pesas patrón de 500 y 100 mg (SERTINLAB PF-03 y SERTINLAB PF-04) en la plataforma de papel. Se quitó el seguro del brazo de torsión.
- Se movió la perilla en el lado derecho de la caja en sentido horario hasta que la aguja y su imagen en el espejo estuvieron nuevamente alineadas con la marca de referencia del espejo. Se anotó la lectura del dial con una precisión de 0,1 Dinas/cm.
- Se determinó la tensión aparente que para la masa de 600 mg que se calcula mediante la ecuación 15.

$$S = \frac{M \times g}{2 \times C} \quad [15]$$

Donde:

- S : tensión aparente [Dinas/cm]
- g : aceleración de la gravedad [cm/s^2]
- C : circunferencia media del anillo [cm]
- M : masa de calibración [g]

Se comparó esta tensión aparente con la lectura obtenida al aplicar la masa de 600 mg. Si la lectura del dial difirió del valor calculado, entonces la longitud efectiva del brazo de torsión debió ajustarse hasta que estos dos valores concuerden.

Para esto se procedió a girar la perilla rugosa en el extremo izquierdo del brazo de la palanca para mover el gancho de acuerdo a las siguientes indicaciones:

- Si la lectura del dial fue superior al valor calculado, se movió el gancho para acortar la longitud efectiva del brazo de palanca.
- Si la lectura del dial fue menor al valor calculado, se movió el gancho para alongar la longitud efectiva del brazo de palanca.

Se repitió el proceso hasta que los dos valores (el calculado y la lectura) concordaron. Se realizó el tratamiento estadístico pertinente de acuerdo con los pasos detallados a continuación:

- Se estableció que las variables que aportan a la incertidumbre de calibración fueron la tensión medida (X_1) y la tensión calculada (X_2). Se calculó el error de calibración del equipo mediante la ecuación 16.

$$\begin{aligned} \text{Error} &= \text{Tensión medida} - \text{Tensión calculada} \\ E &= X_1 - X_2 \end{aligned} \quad [16]$$

- Se determinó entonces los coeficientes de sensibilidad para cada una de las variables; estos coeficientes resultaron de derivar la función respecto a cada una de las variables, de acuerdo a la ecuación 9.
- Se valoró la incertidumbre de la calibración al aplicar la ley de propagación de las incertidumbres, según la ecuación 8.
- Se tomó en cuenta todas las posibles fuentes de incertidumbre que se muestran en la tabla 2.2, en este caso solo existen fuentes tipo B, que se evaluaron individualmente con las ecuaciones 11, 17 y 18

Tabla 2.2. Fuentes de incertidumbre de la calibración del tensiómetro

Variable	x_1 (Tensión Medida)	x_2 (Tensión calculada)
Incertidumbre asociada a	Equipo	Ecuación
Incertidumbre Tipo B	Criterio de Medida	Cálculo
	Resolución	

Para evaluar el aporte a la incertidumbre debida al criterio de medida que emplea el operador para establecer el resultado, se empleó la ecuación 17.

$$u_{CM} = \frac{\frac{1}{2} \times (MDE)}{\sqrt{3}} \quad [17]$$

Donde:

- u_{CM} : incertidumbre del criterio de medida
- MDE : valor de la menor división de la escala del equipo

En el caso del aporte a la incertidumbre debida al cálculo de la tensión superficial aparente expresado por la ecuación 15, la cuantificación de la incertidumbre de dicha función se realizó con la aplicación de los criterios para el caso de la

multiplicación, se obtuvo la ecuación 18 que se muestra a continuación. (EURACHEM, 2000)

$$u_S = S \times \sqrt{\left(\frac{u_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{u_C}{C}\right)^2} \quad [18]$$

Donde:

- S : tensión superficial aparente [Dinas/cm]
- u_S : incertidumbre del cálculo de la tensión interfacial esperada [Dinas/cm]
- M : masa empleada para la aplicación de la fuerza [g]
- u_M : incertidumbre asociada a la masa especificada en el certificado de ésta [g]
- C : circunferencia del anillo [cm]
- u_C : incertidumbre de la determinación de la circunferencia del anillo [cm]

- Se calculó la incertidumbre combinada de calibración para el tensiómetro con la ecuación 19.

$$u(E) = \sqrt{u_{CM}^2 + u_R^2 + u_S^2} \quad [19]$$

Donde:

- u_{CM} : incertidumbre del criterio de medida
- u_R : incertidumbre de la resolución
- u_S : incertidumbre asociada al cálculo de la tensión interfacial esperada.

- Se obtuvo la incertidumbre expandida de calibración al multiplicar la incertidumbre combinada por el factor de cobertura para un nivel de confianza del 95% .

Una vez que se tuvieron todos los parámetros de la calibración, se emitió un informe de calibración y se colocó el adhesivo verde con fechas y datos pertinentes en el equipo.

2.2.2.3. Procedimiento de verificación de la calibración del tensiómetro

Cada vez que se realizaron los análisis de un lote de muestras, se verificó el correcto funcionamiento del equipo con la medición de la tensión superficial del agua según el procedimiento siguiente:

- El anillo de platino-iridio se limpió por inmersión y flameo.

- Se colgó el anillo del gancho al final del brazo de nivel sin quitar el seguro durante este procedimiento.
- Se vertió 70 ± 5 ml de agua desmineralizada a un vaso de precipitación de 50 ml limpio.
- Se colocó el vaso con el agua en la plataforma de muestras y se lo movió hasta que estuvo centrado bajo el anillo de platino-iridio.
- Se subió la plataforma hasta que el anillo quedó sumergido en el agua a analizar. El anillo debió estar bajo la superficie del líquido, de modo que todo el anillo esté mojado y que el plano de la circunferencia alcance alrededor de 0,32 cm de inmersión.
- Se quitó el seguro del brazo de torsión y se giró la perilla en el lado derecho de la caja hasta que el indicador y su imagen estuvieron exactamente alineados con la marca en el espejo.
- Se giró la perilla de abajo del dial principal en el frente de la caja hasta que se leyó cero en la escala externa del dial del vernier. Se bajó la plataforma de la muestra hasta que el anillo estuvo ubicado en la superficie del líquido.
- Se encendió el motor eléctrico para hacer girar la perilla del lado derecho de la caja en sentido horario, mientras tanto y al mismo tiempo se ajustó con la perilla debajo de la plataforma de muestra la altura de la misma de modo que se mantenga el indicador alineado con la marca en el espejo. La superficie del líquido se distendió pero el indicador se mantuvo en la referencia.
- Se continuó con los dos ajustes simultáneamente hasta que el film distendido de la superficie del líquido se rompió. La lectura de la escala en el punto de ruptura del film distendido fue la tensión superficial aparente.
- Se comparó el valor leído con el dato bibliográfico de la tensión superficial del agua a la temperatura de análisis. Se toleró una diferencia entre los dos valores de hasta el 5% para considerar al equipo aún calibrado.

2.2.2.4. Procedimiento de medición de la tensión interfacial entre aceite aislante y agua

Para determinar la tensión interfacial se siguió el procedimiento que se describe a continuación.

- Se limpió el anillo por inmersión y flameo y se lo montó en el tensiómetro.
- Se liberó el seguro del brazo de torsión y se verificó que tanto la aguja como su reflejo en el espejo coincidieron con la marca de referencia del espejo, de no ser así se giró la perilla del lado derecho de la caja hasta que coincidieron y se aseguró nuevamente el brazo de torsión.
- Se introdujo una alícuota fresca de agua desmineralizada de 70 ± 5 ml a temperatura ambiente en el recipiente de análisis limpio, el agua debió alcanzar una altura de $4,00 \pm 0,50$ cm dentro del vaso.
- Se colocó el recipiente con el agua en la plataforma de muestra y se lo movió hasta que el anillo quedó centrado dentro del recipiente y separado de cualquier pared.
- Se verificó que no hubiese ningún tipo de espuma o de burbujas en la superficie del agua. Si se podía ver bien espuma o burbujas, se cambió el agua y el vaso.
- Se subió la plataforma de muestra hasta que el anillo quedara sumergido en el agua a una profundidad entre 0,32 y 0,60 cm.
- Se liberó el seguro del brazo de torsión y se puso el instrumento en la lectura cero. Se ajustó con la perilla del lado derecho de la caja, hasta que el indicador y su imagen estén exactamente alineados con la referencia del espejo y se giró la perilla por debajo del dial principal en el frente de la caja hasta que se lea cero en la escala externa del dial del vernier y se colocó el seguro del brazo de torsión.

Los pasos esenciales del análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua se muestran en la figura 2.8.

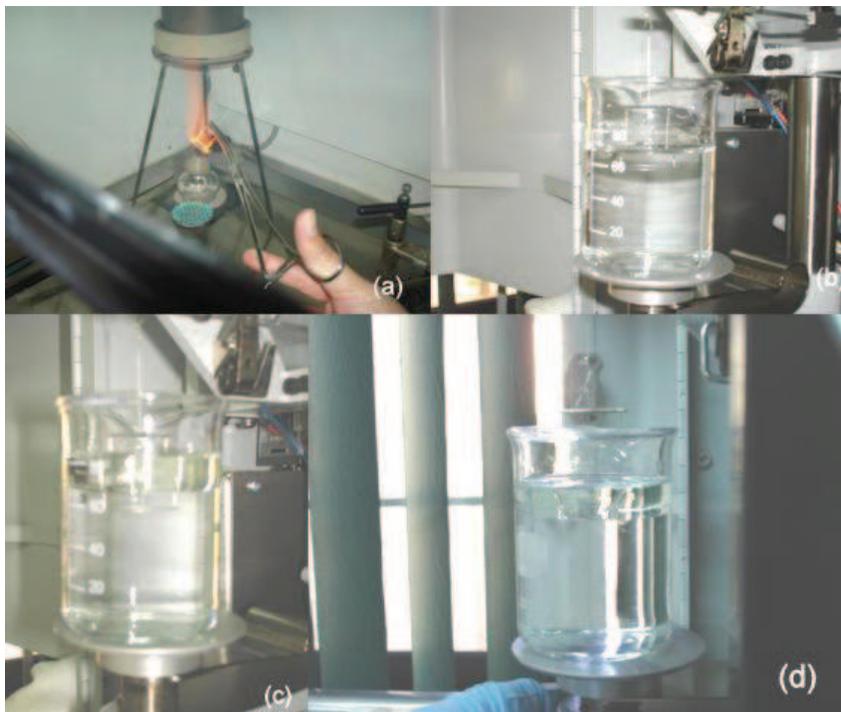


Figura 2.8. Determinación de la tensión interfacial. (a) Limpieza del anillo por inmersión en metil etil cetona y flameo. (b) Ubicación y sumergido del anillo en el agua. (c) Formación de la interfaz aceite aislante – agua. (d) Distensión y ruptura de la interfaz.

- Se extrajo una alícuota de $10,0 \pm 0,5$ ml de la muestra de aceite aislante analizar y se vertió suavemente el aceite sobre la superficie del agua hasta que alcanzó una altura de 0,64 a 1,27 cm.
- Se soltó el seguro del brazo de torsión y antes de proceder con la medición, se permitió que la interfaz se asiente, por un periodo de 30 segundos para una interfaz entre aceite y agua. (ASTM, 2004)
- Se bajó la plataforma de la muestra hasta que el anillo estuvo en la interfaz entre los dos líquidos. Se verificó que tanto el indicador como su reflejo coincidan con la marca de referencia del espejo.
- Se colocó el interruptor del motor en la posición “ARRIBA” para halar el anillo hacia arriba a través de la interfaz y al mismo tiempo se ajustó el nivel de la

plataforma de muestra con la perilla debajo de ésta para mantener el indicador alineado con la marca de referencia del espejo. La interfaz entre los dos líquidos se distendió, pero el indicador debió mantenerse en la referencia durante todo el análisis.

- Se continuó el ajuste del nivel hasta que el film distendido en la interfaz se rompió. Al ocurrir esto se colocó el interruptor del motor en la posición neutral (medio). El tiempo es parte importante de la medición de modo que, tan cerca como fue posible, 30 segundos como máximo se requirieron para soltar al anillo de la interfaz. Se completó el análisis en su totalidad, desde el tiempo de vertido del aceite sobre el agua hasta la ruptura de la interfaz en 60 ± 10 s.

La lectura de la escala en el punto de la ruptura del film interfacial fue la tensión interfacial aparente.

Se corrigió la tensión interfacial aparente con la ecuación 20 al multiplicar la lectura obtenida por el factor de corrección calculado con la ecuación 4 para obtener la tensión interfacial real. Este es el valor que se reporta como resultado en unidades de Din/cm.

$$TI_{real} = TI_{aparente} \times f_{TI} \quad [20]$$

Donde:

- TI_{real} : tensión interfacial real que se reporta como resultado [Dinas/cm]
 $TI_{aparente}$: tensión interfacial aparente que se reporta como resultado [Dinas/cm]
 f_{TI} : factor de corrección de la tensión determinado con la ecuación 4

2.2.3. ANÁLISIS DE DENSIDAD RELATIVA DE ACEITE AISLANTE POR EL MÉTODO DEL HIDRÓMETRO.

2.2.3.1. Procedimiento de calibración del hidrómetro

La calibración del hidrómetro de trabajo se realizó por comparación con un hidrómetro certificado. (ASTM, 2005)

Para realizar la calibración del hidrómetro se procedió de la siguiente manera:

- Se lavaron con agua tibia y detergente líquido tanto el hidrómetro certificado como el de trabajo. Se mantuvieron los hidrómetros de trabajo y certificado, el termómetro, los cilindros hidrométricos y los estándares a temperatura ambiente.
- Se vertió en un cilindro hidrométrico climatizado 210 ± 10 ml del estándar *SERTINLAB STD-03* y se dejó en reposo hasta que desaparecieran todas las burbujas de gas formadas producto del trasvasado.
- Se agitó suavemente con el termómetro la alícuota de estándar para homogeneizarla, se leyó la temperatura con precisión de $0,1$ °C, se sacó el termómetro de la alícuota.
- Se introdujo en la alícuota de estándar el hidrómetro de trabajo con rango de $0,8000$ a $0,8500$. Se empujó el hidrómetro alrededor de 2 divisiones de la escala dentro del líquido y entonces se lo dejó libre con un ligero giro al hidrómetro al soltar para asistirlo de modo que flote libre sin tocar las paredes del cilindro hidrométrico.
- Una vez que el hidrómetro se encontraba en reposo y flotaba libremente lejos de las paredes del cilindro por 2 minutos, se leyó la densidad relativa del estándar en el vástago del hidrómetro.
- Se retiró el hidrómetro de trabajo y se dejó que todo el estándar que queda adherido goteara nuevamente sobre la alícuota para no perder volumen de estándar.

En otro cilindro hidrométrico climatizado, se procedió de la misma forma con el estándar *SERTINLAB STD-04*, se vertió 210 ± 10 ml de este estándar y se dejó en reposo hasta que todas las burbujas producto del trasvasado desaparecieron.

- Se agitó la alícuota de muestra con el termómetro y se leyó la temperatura con precisión de $0,1$ °C. Se retiró el termómetro.

- Se introdujo en la alícuota de estándar el hidrómetro de trabajo con rango de 0,8500 a 0,9000. Se empujó el hidrómetro alrededor de 2 divisiones de la escala dentro del líquido y entonces se dejó libre al hidrómetro con un ligero giro al soltar para asistirlo de modo que flote libre sin tocar las paredes del cilindro hidrométrico.
- Una vez que el hidrómetro se encontraba en reposo y flotaba libremente lejos de las paredes del cilindro por 2 minutos, se leyó la densidad relativa del estándar en el vástago del hidrómetro.
- Se retiró el hidrómetro de trabajo y se dejó que todo el estándar que quedó adherido gotee nuevamente sobre la alícuota para no perder volumen de estándar.
- En la misma alícuota de éste estándar (SERTINLAB STD-04), se introdujo entonces, el hidrómetro patrón con rango de 0,8500 a 0,9000 y se leyó la densidad relativa en el vástago. Luego se retiró el hidrómetro y todo el estándar que quedó adherido goteó sobre la alícuota de esta manera no se perdió volumen de estándar .
- Se introdujo el termómetro en la alícuota de estándar y luego de una breve y suave agitación, se leyó la temperatura con precisión de 0,1 °C.

Se repitió el procedimiento del estándar *SERTINLAB STD-04* para el estándar *SERTINLAB STD-05*. Se obtuvieron las lecturas de temperatura y densidad relativa, con hidrómetro de trabajo e hidrómetro patrón.

Se realizó el tratamiento estadístico de estos datos para obtener la corrección de la calibración, incertidumbre y tolerancia para cada nivel de densidad relativa, de acuerdo con los siguientes pasos:

- Se estableció que las variables que aportan a la incertidumbre de calibración fueron la lectura del hidrómetro de trabajo (x_1) y la lectura del hidrómetro patrón (x_2) y se calculó el error de la calibración mediante el uso de la ecuación 21.

$$\begin{aligned} \text{Error} &= \text{Lectura hidrómetro de trabajo} - \text{Lectura hidrómetro patrón} \\ E &= x_1 - x_2 \end{aligned} \quad [21]$$

- Se determinó entonces los coeficientes de sensibilidad para cada una de las variables; estos coeficientes resultaron de derivar la función respecto a cada una de las variables.
- Se valoró la incertidumbre de la calibración al aplicar la ley de propagación de las incertidumbres. Se tomó en cuenta todas las posibles fuentes de incertidumbre, que se muestran en la tabla 2.3, separándolas en tipo A y B.

Tabla 2.3. Fuentes de incertidumbre tipo A y B de la calibración del hidrómetro de trabajo

Variable	x_1 (Lectura hidrómetro trabajo)	x_2 (Lectura hidrómetro patrón)
Incertidumbre asociada a	Instrumento de trabajo	Instrumento patrón
Incertidumbre Tipo A	Desviación Estándar	No aplica
Incertidumbre Tipo B	Temperatura Criterio de medida Resolución	Certificado de calibración Temperatura Criterio de medida Resolución

- Estas fuentes de incertidumbre se evaluaron individualmente y para cada una de las variables mediante el uso de las ecuaciones 10, 11, 17, 22 y 23

La temperatura aporta a la incertidumbre de acuerdo a lo que indica el fabricante de los instrumentos o bien la norma internacional, respecto a la variación de la medida debida a cambios en la temperatura. Su aporte se determina con la ecuación 22.

$$u_T = \frac{\Delta(CMT)_{\text{máx}}}{\sqrt{3}} \quad [22]$$

Donde:

- u_T : incertidumbre debida a la temperatura
- CMT : es la corrección de la densidad relativa debida a la temperatura

Para evaluar el aporte de la incertidumbre debida al hidrómetro de trabajo en sí, se recurrió al certificado que entrega el fabricante de este instrumento, donde especifica la incertidumbre expandida del hidrómetro y el factor de cobertura asociado a la medición, con la ecuación 23.

$$u_{Hid Patrón} = \frac{U_{Certificado}}{k} \quad [23]$$

Donde:

- $u_{Hid Patrón}$: incertidumbre del hidrómetro patrón
- $U_{certificado}$: incertidumbre expandida de la calibración del hidrómetro patrón
- k : factor de cobertura de la calibración del hidrómetro patrón

- Se calculó la incertidumbre combinada para la lectura del hidrómetro de trabajo con la ecuación 24 que se muestra a continuación.

$$u(x_1) = \sqrt{u_A^2 + u_T^2 + u_{CM}^2 + u_R^2} \quad [24]$$

Donde:

- $u(x_1)$: incertidumbre de la lectura del hidrómetro de trabajo
- u_A : incertidumbre de la desviación estándar de la medición
- u_T : incertidumbre debida a la temperatura
- u_{CM} : incertidumbre del criterio de medida
- u_R : incertidumbre de la resolución

- Se evaluó la incertidumbre combinada para la lectura del hidrómetro patrón mediante el uso de la ecuación 25 que se muestra a continuación

$$u(x_2) = \sqrt{u_{Hid patrón}^2 + u_T^2 + u_{CM}^2 + u_R^2} \quad [25]$$

Donde:

- $u(x_2)$: incertidumbre de la lectura del hidrómetro patrón
- $u_{Hid Patrón}$: incertidumbre del hidrómetro patrón
- u_T : incertidumbre debida a la temperatura
- u_{CM} : incertidumbre del criterio de medida
- u_R : incertidumbre de la resolución

- Se empleó las incertidumbres de las dos variables para obtener la incertidumbre combinada de la calibración del hidrómetro a través de la ecuación 26.

$$u_{\text{hidrómetro}} = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2} \quad [26]$$

Donde:

- $u_{\text{hidrómetro}}$: incertidumbre combinada de la calibración del hidrómetro
- $u(x_1)$: incertidumbre de la lectura del hidrómetro de trabajo
- $u(x_2)$: incertidumbre de la lectura del hidrómetro patrón

Finalmente se obtuvo la incertidumbre expandida de calibración con la multiplicación de la incertidumbre combinada y el factor de cobertura para un nivel de confianza del 95%.

Una vez que se tuvieron todos los parámetros de la calibración, se emitió un informe de calibración y se colocó el adhesivo verde con todos los datos que exige la norma ISO 17025:2005 en el hidrómetro de trabajo.

2.2.3.2. Procedimiento de medición de densidad relativa de un aceite aislante.

Para medir la densidad relativa en una muestra de aceite aislante, primeramente se mantuvieron, tal como se muestra en la figura 2.9, el cilindro hidrométrico, el termómetro y los hidrómetros a temperatura ambiente, que es la temperatura a la que se realizó el análisis y se procedió de acuerdo con los pasos que se describen a continuación.



Figura 2.9. Análisis de densidad relativa de un aceite aislante.

- Se transfirió la muestra al cilindro hidrométrico limpio y seco, sin salpicar y se evitó la formación de burbujas de aire. Se puso 210 ± 10 ml de muestra de aceite aislante para que el hidrómetro flote por lo menos 2,50 cm sobre el fondo del cilindro hidrométrico.
- Toda burbuja de aire fue removida, una vez que hubo llegado a la superficie de la alícuota de muestra, con el termómetro de vidrio utilizado.
- El cilindro hidrométrico con la alícuota de muestra fue colocado en posición vertical en un lugar libre de corrientes de aire y donde la temperatura del medio circundante no cambió en más de $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante el análisis; esto fue comprobado con un termo-higrómetro certificado que se mantuvo en el sitio de trabajo.
- Para asegurar que se tuvieron temperatura y densidad uniformes, se insertó el termómetro adecuado y se agitó suavemente la alícuota de muestra, se hace una combinación de movimientos verticales y rotatorios y se leyó la temperatura de la muestra con precisión de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

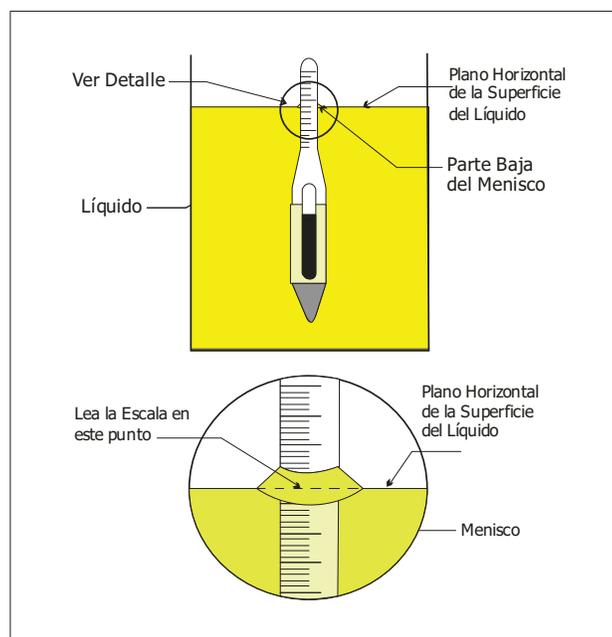


Figura 2.10. Lectura de la Escala del Hidrómetro para Líquidos Transparentes

(Autor, 2009)

- Se sumergió el hidrómetro apropiado en el líquido y se soltó en una posición de equilibrio, se cuidó de no mojar el vástago por encima del nivel sobre el que flotó libremente.
- Para líquidos translúcidos de baja viscosidad, se empujó el hidrómetro alrededor de 2 divisiones de la escala dentro del líquido y entonces se dejó libre, con un ligero giro al hidrómetro al soltar para asistirlo de modo que flotó libre sin topar las paredes del cilindro hidrométrico y se dejó que regresara al equilibrio durante 1 a 2 minutos.
- Se disipó todas las posibles cargas estáticas del cilindro hidrométrico, al pasar por la superficie exterior del cilindro, un trapo seco.
- Cuando el hidrómetro llegó al reposo y flotó libremente lejos de las paredes del cilindro, se procedió a leer la escala con precisión de un quinto de una división completa de la escala.

La forma correcta de la lectura de la escala se muestra claramente en la figura 2.10. Para líquidos transparentes, se apuntó la lectura del hidrómetro que correspondió al punto en el que la superficie principal del líquido corta la escala, se colocó la vista por debajo del nivel de la superficie y se subió lentamente hasta la superficie, el corte apareció primero como una elipse y luego se vio una línea recta que corta la escala del hidrómetro.

- Esta lectura debió corregirse debido a la diferencia entre la temperatura de análisis y la temperatura de referencia, para esto se aplicó la ecuación 27 donde el factor de corrección corresponde al calculado con la ecuación 6.

$$DR_{real} = DR_{leída} \times f_{DR} \quad [27]$$

Donde:

- DR_{real} : densidad relativa real
- $DR_{leída}$: densidad relativa leída
- f_{DR} : factor de corrección de la densidad relativa calculado con la ecuación 6.

El valor obtenido es el que se reporta al cliente como densidad relativa del aceite aislante a temperatura de referencia (15 °C).

2.2.4. PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS

La validación se realizó una sola vez para cada método puesto que no hubo variaciones significativas en el desarrollo y aplicación de los procedimientos de ensayo desde que éstos fuer on validados. (INEN, 2006)

Previo a la validación de los métodos analíticos con el procesamiento de muestras, estándares y el tratamiento estadístico de datos se siguió primeramente los pasos preeliminares: la puesta a punto de cada método durante la cual se conoció cada procedimiento de análisis a profundidad y la estipulación de los objetivos de validación de cada método con base en: el análisis de los datos históricos que posee el laboratorio, datos provenientes de las normas ASTM, datos de programas ínter laboratorio, datos bibliográficos.

Se crearon los rangos de evaluación de cada método de manera que el intervalo total de trabajo quedó separado en partes más pequeñas. Estos intervalos menores tuvieron una muestra que representó a cada uno, de la cual se realizaron los análisis respectivos y se realizó el tratamiento estadístico correspondiente. En el método de análisis de contenido de agua por titulación coulométrica se tomó especial atención al punto crítico (contenido de agua de 30 ppm) para establecer un rango de evaluación específico para este caso.

Los rangos de trabajo seleccionados para cada uno de los métodos evaluados fueron los que se detallan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Rangos de evaluación para la validación de los métodos de análisis

Contenido de Agua [ppm]	Tensión Interfacial [Dinas/cm]	Densidad Relativa
4,00 a 10,00	10,00 a 20,00	0,8500 a 0,8600
10,01 a 60,00	20,01 a 30,00	0,8601 a 0,8700
60,01 a 200,00	30,01 a 40,00	0,8701 a 0,8800
30,00 a 35,00*	40,01 a 80,00	0,8801 a 0,9000

* Intervalo especial por ser un punto crítico en el control de aceites dieléctricos

De acuerdo a lo que establece la norma ISO/IEC 17025:2005 para la validación de un método de análisis se deben conocer o evaluar los parámetros: selectividad del método, exactitud de la calibración, precisión del método, límite de detección, límite de cuantificación, intervalo de trabajo, incertidumbre del método y exactitud del método.

2.2.4.1. Evaluación de la selectividad de los métodos analíticos

En esta parte de la validación de los métodos se evaluó si existen o no interferencias en el método. Esto es: se estableció si el método está orientado a la determinación selectiva del analito objetivo o si existieron sustancias que se cuantifican como analito objetivo sin serlo.

Generalmente las sustancias que pueden actuar como interferentes están especificadas en las normas ASTM D-1533, D-971 y D-1298 para los análisis de contenido de agua, tensión interfacial y densidad relativa respectivamente. Entonces, para cada uno de los métodos se determinaron si las sustancias indicadas en la bibliografía actúan como interferentes o no al trabajar con aceites aislantes en los intervalos de trabajo del laboratorio. (INEN, 2006)

Análisis de contenido de agua

Para este análisis los compuestos orgánicos derivados de la oxidación del aceite aislante, en especial los ácidos, pueden afectar el análisis. (ASTM, 2000)

La evaluación se realizó primero con la muestra 773-07, se analizó el contenido de agua de la muestra tal como ingresa al laboratorio. Luego se añadió cantidades de ácido acético glacial de 0,1; 0,2 y 0,5 ml a tres alícuotas diferentes de aproximadamente 20 g de muestra cada una y se analizó el contenido de agua de acuerdo con el procedimiento descrito en el numeral 2.2.1.4 del presente trabajo.

A continuación, y para realizar una evaluación de la posible interferencia de productos orgánicos a mayor nivel de contenido de agua, se hizo mediciones de contenido de agua en las muestras 763-07, 767-07, 803-07 y 368-07 tanto para

las muestras inalteradas como para las muestras a las que se añadió 0,1 ml de ácido acético glacial en alícuotas de 20 g de cada muestra.

Análisis de tensión interfacial

De acuerdo a lo que dicta la norma ASTM D-971 se debe utilizar agua destilada de alta pureza en este análisis, este requerimiento dio a entender que uno de los factores que puede afectar la determinación de la tensión superficial, y por ende, la medición de la tensión interfacial, era la conductividad del agua.

Por esta razón, se hicieron pruebas de tensión superficial con agua potable y con agua desmineralizada bajo condiciones de repetibilidad para ver la influencia de la conductividad sobre el análisis.

La norma ASTM D971 indicó también que los residuos jabonosos producto de la limpieza de los vasos de vidrio pueden constituir una interferencia, por lo que se realizaron pruebas de tensión interfacial con las muestras 2800-08 y 2815-08 bajo dos condiciones:

- Análisis con 70 ml de agua desmineralizada y la muestra de aceite tal como se emplean en un análisis de rutina.
- Medición con 70 ml de agua desmineralizada que se necesitan para el análisis a la que se añadió 5 ml de agua jabonosa y la muestra de aceite.

Análisis de densidad relativa

Este análisis es físico y permite determinar una propiedad intrínseca del aceite por lo que se consideró que no existen interferencias. La norma ASTM D1298 tampoco refirió ninguna interferencia conocida.

2.2.4.2. Evaluación de exactitud de la calibración

Análisis de contenido de agua

Se realizó una corrida del estándar SERTINLAB STD-01, de acuerdo a lo expuesto en el numeral 2.2.1.2 de este documento hasta el punto en que se obtiene el resultado del contenido de agua del estándar .

Se calculó el error de calibración que corresponde a la diferencia entre la media de las lecturas del estándar en el equipo y el valor real de contenido de agua que consta en el certificado del estándar.

Se determinó también el porcentaje de error de calibración, respecto al valor del certificado comparándolo con el valor esperado en los objetivos de validación del método.

Análisis de tensión interfacial

La exactitud de la calibración se pudo determinar gracias a que el equipo fue capaz de medir la tensión ocasionada por una fuerza proporcional aplicada al brazo de torsión. Además se dispuso de dos pesas distintas que pueden colocarse individual y colectivamente.

Se realizó el procedimiento descrito en el numeral 2.2.2.2 de este documento para las pesas de 100, 500 y 600 mg individualmente, pero no se ajustó la longitud del brazo de palanca sino que se realizaron las lecturas de la tensión correspondiente para determinar la exactitud de la calibración.

Para cada una de las pesas utilizadas, se determinó el valor de tensión esperado mediante cálculo matemático con la ecuación 15.

Entonces la diferencia entre el valor esperado y el valor leído con el equipo calibrado para cada una de las pesas, indicó el error de la calibración. Se determinó también el porcentaje de error promedio para compararlo con los objetivos de validación.

Análisis de densidad relativa

Se realizó con los análisis de los estándares *SERTINLAB STD-04* y *SERTINLAB STD-05*, de acuerdo a lo expuesto en el numeral 2.2.3.1 de este documento hasta el punto en que se obtuvo las medidas de temperatura y densidad relativa de los dos estándares tanto con el hidrómetro patrón como con el hidrómetro de trabajo.

Se hizo la corrección de las densidades relativas a temperatura de referencia y se calculó el error de calibración que correspondió a la diferencia entre la densidad relativa para el hidrómetro patrón y la densidad relativa para el hidrómetro de trabajo. Se determinó también el porcentaje de error de calibración para compararlo con el valor esperado en los objetivos de validación del método.

2.2.4.3. Evaluación de la precisión del método analítico

Para esta evaluación se utilizaron muestras reales seleccionadas de acuerdo a los niveles de evaluación previamente establecidos para cada uno de los métodos de análisis. Los niveles de evaluación para cada análisis se detallan en la tabla 2.4.

Las muestras se analizaron de acuerdo a los procedimientos descritos en los numerales de este documento: 2.2.1.4 para contenido de agua, 2.2.2.4 para tensión interfacial y 2.2.3.2 para densidad relativa.

Los análisis se realizaron al menos en tres días diferentes y se realizaron tres repeticiones de cada muestra por día. Se procuró incluir todas las posibles variaciones que puedan afectar la precisión de los métodos.

Se debió conservar las muestras bien selladas y en recipientes de vidrio ámbar para que permanezcan sin alteraciones significativas por varios días.

Se realizó el tratamiento estadístico mediante el análisis de varianza para obtener los datos de desviación estándar de repetibilidad y desviación estándar de reproducibilidad para cada una de las muestras analizadas.

Tabla 2.5. Tabla modelo de los datos requeridos para el análisis de varianza de las muestras seleccionadas para la evaluación de la precisión de cada método de análisis.

Nivel de evaluación	Días				
Observaciones	1	2	i	k-1	k
1	$L_{1,1}$	$L_{2,1}$	$L_{i,1}$	$L_{k-1,1}$	$L_{k,1}$
2	$L_{1,2}$	$L_{2,2}$	$L_{i,2}$	$L_{k-1,2}$	$L_{k,2}$
j	$L_{1,j}$	$L_{2,j}$	$L_{i,j}$	$L_{k-1,j}$	$L_{k,j}$
p-1	$L_{1,p-1}$	$L_{2,p-1}$	$L_{i,p-1}$	$L_{k-1,p-1}$	$L_{k,p-1}$
p	$L_{1,p}$	$L_{2,p}$	$L_{i,p}$	$L_{k-1,p}$	$L_{k,p}$

Nota: i y j representan día y observación respectivamente, k corresponde al número del último día en que se hicieron análisis mientras que p corresponde al número de la última observación realizada.

El análisis simple de varianza consistió en evaluar estadísticamente el grupo de las lecturas realizadas para una determinada muestra en condiciones de reproducibilidad. Producto de las lecturas de cada muestra se obtuvieron los datos suficientes para llenar la tabla 2.5.

Una vez tabulados estos datos, se procedió a calcular los promedios de las lecturas, en sentido vertical para obtener las medias de cada día. Se obtuvo también un promedio general de todas las medidas. Para el ejemplo los resultados fueron los mostrados en la tabla 2.6

Tabla 2.6. Promedios de cada día y promedio general para los datos de las mediciones de una muestra seleccionada para evaluación de precisión del método.

CADA NIVEL	Días				
Observaciones	1	2	i	k-1	k
1	$L_{1,1}$	$L_{2,1}$	$L_{i,1}$	$L_{k-1,1}$	$L_{k,1}$
p-1	$L_{1,p-1}$	$L_{2,p-1}$	$L_{i,p-1}$	$L_{k-1,p-1}$	$L_{k,p-1}$
p	$L_{1,p}$	$L_{2,p}$	$L_{i,p}$	$L_{k-1,p}$	$L_{k,p}$
Promedios de cada día	\bar{L}_1	\bar{L}_2	\bar{L}_i	\bar{L}_{k-1}	\bar{L}_k
Promedio General	\bar{L}_T				

Conocidos los promedios y los parámetros: p, número de análisis por día; k, número de días en que se hacen las mediciones y n, número total de lecturas para esa muestra; se pudo realizar el tratamiento estadístico de las mediciones que consistió en el desarrollo de la tabla 2.7 que se muestra a continuación.

Tabla 2.7. Cálculos estadísticos para la evaluación del Análisis de Varianza.

Origen de la varianza	Grados de libertad (ν)	Sumas de diferencias cuadráticas (SDC)	Diferencias cuadráticas medias (DCM = SDC/ ν) (varianzas)
Entre grupos (Between)	$\nu_1 = k-1$	$SDC_B = \sum_{i=1}^k p(\bar{L}_i - \bar{L})^2$ [28]	$DCM_B = \frac{SDC_B}{k-1}$ [31]
Dentro del grupo (Within)	$\nu_2 = n-k$	$SDC_W = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^p (L_{ij} - \bar{L}_i)^2$ [29]	$DCM_W = \frac{SDC_W}{n-k}$ [32]
Total	$\nu = n-1$	$SDC_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^p (L_{ij} - \bar{L}_T)^2$ [30]	$DCM_T = \frac{SDC_T}{n-1}$ [33]

Para resolver las ecuaciones enunciadas en la tabla 2.7 se hizo lo siguiente:

- Suma de diferencias cuadráticas (SDC): Para la varianza entre grupos se determinó SDC_B mediante la ecuación 28 que consiste en la sumatoria de las diferencias entre el promedio de cada día y el promedio total elevadas al cuadrado y multiplicadas por el número de análisis por día. Para la varianza dentro del grupo según se expuso en la ecuación 29, se obtuvo SDC_W como la sumatoria de las diferencias entre cada medición y el promedio del respectivo día elevadas al cuadrado. La suma de diferencias cuadráticas total (SDC_T), fue el resultado de la suma de las dos calculadas anteriormente, según se indica en la ecuación 30.
- Diferencias cuadráticas medias (DCM): consistió en establecer la relación entre la sumatoria de diferencias cuadráticas de cada varianza y los grados de libertad correspondientes. Su descripción matemática se expuso en las ecuaciones 31, 32 y 33.

Una vez que se obtuvieron todos los datos de la tabla 2.7 se calcularon los valores necesarios para evaluar la precisión de cada método de análisis para lo cual se obtuvieron los parámetros: desviación estándar de repetibilidad (s_r), desviación estándar L (s_L) y desviación estándar de reproducibilidad (s_R), con las ecuaciones 34, 35 y 36 respectivamente.

$$S_r = \sqrt{DCM_W} \quad [34]$$

$$S_L = \frac{DCM_B - DCM_W}{p} \quad [35]$$

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2} \quad [36]$$

Los valores de desviación estándar de repetibilidad y desviación estándar de reproducibilidad fueron utilizados en la evaluación de precisión del método, las desviaciones estándar fueron convertidas en coeficientes de variación (CV) para poder compararlos con los objetivos de validación, la conversión se realizó mediante la ecuación 37.

$$CV_i = \frac{s_i}{L_T} \times 100 \quad [37]$$

Donde:

- i*: repetibilidad o reproducibilidad según el caso
- s*: desviación estándar
- L_T*: promedio total de todas las determinaciones para el análisis de precisión

2.2.4.4. Evaluación de límite de detección, límite de cuantificación e intervalo de trabajo

Análisis de contenido de agua

Con la finalidad de determinar el límite de detección y cuantificación se analizaron las muestras 742-07, 749-07, 773-07, 803-07 y 873-07 que son las muestras disponibles que poseen los contenidos más bajos de agua. Se hicieron cuatro o cinco lecturas en un mismo día y se determinó la media de los resultados.

Para establecer el punto superior del intervalo de trabajo se estudió la muestra 689-07, que es la que posee el mayor contenido de agua encontrado, para comparar este valor con lo expuesto por el fabricante del equipo en cuanto a los contenidos máximos que se pueden determinar bajo las condiciones del análisis.

Análisis de tensión interfacial

Se tomó en cuenta para evaluación de límites de detección y cuantificación las lecturas de la muestra 1780-08 que es la que tiene menor tensión interfacial. Otra

de las tensiones que se consideró para la determinación de estos límites fue la tensión provocada por la aplicación de la masa de 100 mg.

En cuanto al intervalo de trabajo, se tomó en cuenta el límite de la escala y el valor de la tensión superficial del agua.

Análisis de densidad relativa

La muestra 3084-09 fue la que se escogió para evaluar los límites de detección y cuantificación y por otro lado la muestra 3155-09 es la muestra que se encuentra más cerca del límite superior del rango del hidrómetro para completar el establecimiento del intervalo de trabajo.

2.2.4.5. Evaluación de la incertidumbre de los métodos analíticos

Se precisó la función matemática que representa a cada uno de los métodos; determinación de contenido de agua, análisis de tensión interfacial y medición de la densidad relativa. Una vez conocida dicha función se evaluó individualmente cada una de las variables de la misma con la identificación de todas las posibles fuentes de incertidumbre de cada variable y separándolas en tipo A y tipo B. Se encontró que las fuentes de incertidumbre para cada variable de las funciones que representan los métodos fueron las detalladas en la tabla 2.8.

Tabla 2.8. Fuentes de incertidumbre evaluadas para cada uno de los métodos de análisis

Análisis	Contenido de Agua	Tensión Interfacial		Densidad Relativa	
Incertidumbre asociada a	Coulómetro	Tensión Interfacial Leída	Factor de corrección	Densidad Relativa Leída	Factor de corrección
Aporte Tipo A	Precisión	Precisión	No aplica	Precisión	No aplica
Aporte Tipo B	Resolución	Resolución	Cálculo del factor	Resolución	Cálculo del factor
		Certificado de Calibración		Certificado de Calibración	
	Certificado de Calibración	Criterio de Medida		Criterio de Medida	
				Temperatura	

Para evaluar el aporte a la incertidumbre debida a la precisión del método de análisis, se empleó la ecuación 38.

$$u_p = s_R(\text{método}) \quad [38]$$

Donde:

- u_p : incertidumbre de precisión
- s_R : desviación estándar de reproducibilidad del método.

Por otro lado la incertidumbre que aporta el dato precisado por el fabricante de un equipo o de un estándar de calibración, vino dada por el certificado de calibración, y se normaliza con la ecuación 39.

$$u_{CC} = \frac{U_{\text{certificado}}}{k} \quad [39]$$

Donde:

- u_{CC} : incertidumbre del certificado de calibración
- $U_{\text{certificado}}$: incertidumbre expandida que viene en el certificado del fabricante
- k : factor de cobertura para el nivel de confianza que especifica el fabricante.

En el método de análisis de la tensión interfacial, el aporte a la incertidumbre dado por el factor de corrección, toma en cuenta los aportes parciales de cada una de las variables de la ecuación 4. Con este antecedente se determinó la incertidumbre combinada para esta variable mediante la ecuación 40.

$$u_{f_{TI}} = \sqrt{c_{TI}^2 \cdot u_{TI}^2 + c_C^2 \cdot u_C^2 + c_D^2 \cdot u_D^2 + c_d^2 \cdot u_d^2 + c_R^2 \cdot u_R^2 + c_r^2 \cdot u_r^2} \quad [40]$$

Donde

- u_{TI} : incertidumbre combinada del factor de corrección de la tensión interfacial
- c_{TI} : coeficiente de sensibilidad respecto a la tensión interfacial leída
- u_{TI} : incertidumbre de la calibración del tensiómetro superficial
- c_C : coeficiente de sensibilidad respecto a la circunferencia del anillo
- u_C : incertidumbre de la circunferencia del anillo
- c_D : coeficiente de sensibilidad respecto a la densidad del agua
- u_D : incertidumbre asociada a la densidad del agua
- c_d : coeficiente de sensibilidad respecto a la densidad del aceite
- u_d : incertidumbre asociada a la densidad del aceite
- c_R : coeficiente de sensibilidad respecto al radio del anillo
- u_R : incertidumbre asociada al radio del anillo
- c_r : coeficiente de sensibilidad respecto al calibre del alambre de Pt – Ir
- u_r : incertidumbre asociada al calibre del alambre de Pt – Ir

En el caso del método de la determinación de la densidad relativa, el aporte del factor de corrección viene dado por el aporte de la incertidumbre debida a la temperatura y se normalizó de acuerdo con la ecuación 41.

$$u_f = \sqrt{c_t^2 \cdot u_t^2} \quad [41]$$

Donde:

- u_f : incertidumbre combinada del factor de corrección de la densidad relativa
- c_t : coeficiente de sensibilidad del factor respecto a la temperatura
- u_t : incertidumbre asociada a la medición de la temperatura

Una vez que se expresaron las ecuaciones de las incertidumbres para cada una de las fuentes se determinaron los aportes de cada una en unidades consistentes.

Por otro lado se calcularon los coeficientes de sensibilidad de cada ecuación representativa del método para lo cual se obtuvo la derivada parcial de la ecuación respecto a cada variable que aporta a la incertidumbre mediante el uso de la ecuación 9.

Una vez conocidas cada una de las incertidumbres involucradas para cada variable que influye en cada método de análisis todas en unidades consistentes, se determinó la incertidumbre combinada de cada variable involucrada con la ecuación 42 de manera general.

$$u_c(x_j) = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2} \quad [42]$$

Donde:

- $u_c(x_j)$: incertidumbre combinada de la variable x_j
- u_i : incertidumbre de la fuente i

Para determinadas relaciones entre variables, fue necesario y se aplicó las reglas para el cálculo de la incertidumbre. Estos fueron los casos de la tensión interfacial y de la densidad relativa, para los que se empleó de manera general la ecuación 43. (EURACHEM, 2000)

$$\begin{aligned} \text{Si } y &= x_1 \times x_2 \\ u(y) &= y \times \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2} \end{aligned} \quad [43]$$

Donde:

- $u(y)$: incertidumbre combinada de y
- $u(x_1)$: incertidumbre de la variable x_1
- $u(x_2)$: incertidumbre de la variable x_2

Finalmente se empleó la ecuación 44 para obtener la incertidumbre expandida para cada método.

$$U = k \cdot u_{\text{método}} + b_{\text{máx}} \quad [44]$$

Donde:

- U : incertidumbre expandida del método de análisis
- k : factor de cobertura. Para un nivel de confianza de 95%, $k = 2$
- $u_{\text{método}}$: incertidumbre del valor medido
- $b_{\text{máx}}$: corrección de la calibración que viene en el informe de calibración

- Evaluación de la función respuesta

Para cada método de análisis se realizó una evaluación de la respuesta del método frente a las distintas cantidades de analito con la finalidad de encontrar una función que represente esta respuesta. Se esperó que los métodos tuvieran una respuesta de tipo lineal.

En el caso del método de análisis del contenido de agua por titulación coulométrica, al no disponer de estándares de al menos tres concentraciones, no se realizó la evaluación.

Para el método de determinación de la tensión interfacial esta evaluación se realizó mediante el uso de dos patrones físicos de 100 y 500 mg, que fueron colocados individual y colectivamente en la plataforma del anillo para obtener la respuesta del equipo.

En el caso del tercer método se dispuso de tres estándares con densidades conocidas de 0,8021; 0,8528 y 0,8723 que permitieron evaluar la respuesta del método directamente con la medición de la densidad relativa de cada uno de los estándares.

- Evaluación de la exactitud del método

Esta es la última evaluación que se hizo para la validación de los métodos analíticos, pues debió ser realizada una vez que se conocieron todos los aspectos anteriores para cada método analítico para lo cual se hizo una lectura del material de referencia disponible para cada uno de los métodos, de acuerdo con el

procedimiento de análisis de muestras descrito en los numerales 2.2.1.4; 2.2.2.2 y 2.2.3.1 para contenido de agua, tensión interfacial y densidad relativa respectivamente y se determinó el error entre la medida, corregida o no según corresponda, del material de referencia respecto al valor real estipulado en el certificado del material de referencia.

Se realizó el informe de validación del método, se incluyó los resultados de la validación dentro de cada procedimiento específico de análisis y se emitió la declaración de validación del método.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. ANÁLISIS DE CONTENIDO DE AGUA POR TITULACIÓN COULOMÉTRICA DE KARL FISCHER

3.1.1. CALIBRACIÓN DEL COULÓMETRO METTLER TOLEDO DL32

Para calibrar el coulómetro, se realizó paso a paso el procedimiento de calibración descrito en el numeral 2.2.1.2 de este documento. Se identificaron la ecuación del error de la calibración que correspondió a la expresada en la ecuación 7 y las variables de la misma para así evaluar todas las fuentes de incertidumbre involucradas.

3.1.1.1. Evaluación de los aportes de incertidumbre para la variable x_I , valor medido del estándar *SERTINLAB STD-01*

Primeramente se determinó el aporte de la incertidumbre tipo A, proveniente de la desviación estándar de las medidas que se evaluó con las tres lecturas del estándar que se pudieron realizar con el contenido de una ampolla. De estas medidas se obtuvo una desviación estándar de 4,01, dato que se normalizó con la ecuación 10 para encontrar que el aporte de incertidumbre debido a la desviación estándar tuvo un valor de 2,31 ppm. Este valor representa aproximadamente el 2% del valor real, por lo que se considera un aporte importante a la incertidumbre de calibración.

En segundo lugar se determinó las incertidumbres de tipo B, que vienen dadas por los aportes de la resolución del equipo y por la deriva. El aporte de la resolución, se evaluó por normalización de acuerdo con la ecuación 11, para una resolución del equipo de 0,01 ppm el aporte a la incertidumbre por esta fuente fue de 0,0058 ppm que representa menos del 0,01% del valor real por lo que pudiera considerarse un aporte insignificante a la incertidumbre de calibración. En cuanto al aporte por la deriva, que se aplica cuando se tiene más de un informe de calibración para un equipo, se obtuvo un valor de 2,42 ppm que representa

aproximadamente el 2 % del valor real por lo que se considera un valor que aporta significativamente a la incertidumbre de la calibración del equipo.

De los tres datos anteriores, se observa que de las tres fuentes de incertidumbre las más significativas son la proveniente de la desviación estándar de las mediciones y la que viene de la desviación de la corrección de la calibración o deriva.

Estos valores de los aportes a la incertidumbre en conjunto representan un error de menos del 5% del valor real lo que indica que es un equipo con excelente calidad de medida, puesto que el valor de la incertidumbre permite cuantificar la calidad de una medida, ya que a menor incertidumbre mayor es la calidad de la medida. (EURACHEM, 2000)

3.1.1.2. Evaluación de los aportes de incertidumbre para la variable x_2 , valor real o certificado del estándar *SERTINLAB STD-01*

Se evaluó los datos estipulados en el certificado de análisis del estándar *SERTINLAB STD – 01*; la incertidumbre del certificado del estándar no estuvo expresada en forma clara pues solamente indicaba una desviación estándar calculada a partir de 13 datos y no especificaba un factor de cobertura para este dato. Se tomó como el aporte a la incertidumbre el valor de esta desviación estándar con un valor de 1 ppm determinado para un contenido de agua de 103 ppm, este valor corresponde a un error de menos del 1% que satisface el límite mínimo del 3% establecido para este estándar por el fabricante. (METTLER TOLEDO, 2009)

3.1.1.3. Determinación de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida de calibración del coulómetro

Una vez evaluadas cada una de las fuentes involucradas para cada variable, se calculó la incertidumbre combinada y se obtuvo un valor de 3,50 ppm al que se le aplicó un factor de cobertura de $k = 2$ para un nivel de confianza del 95%, obteniéndose una incertidumbre expandida de 6,99 ppm evaluados para un

estándar de 103 ppm, lo que satisface el límite máximo de incertidumbre de 8 ppm, establecido para la evaluación del método. (ASTM, 2004)

Fue necesario calcular el porcentaje de incertidumbre expandida que resultó en un valor de 6,79%, para poder aplicar el aporte de esta incertidumbre a todos los niveles evaluados dentro del intervalo de trabajo de este método. Esto se debió a que éste es el único estándar que se fabrica para este método de análisis dentro del intervalo de trabajo pero la cantidad de agua que posee es muy grande comparada con la cantidad de agua que se puede encontrar en un aceite aislante que en condiciones normales de manejo no deberá superar los 35 ppm para transformadores de hasta 69 kV de tensión. (COLLAZOS, 2006).

3.1.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS DE CONTENIDO DE AGUA EN ACEITES AISLANTES

3.1.2.1. Evaluación de selectividad/especificidad del método de análisis de contenido de agua

De las pruebas realizadas con la adición de ácido acético, se obtuvieron los resultados que se muestran a continuación en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Contenido de agua de muestras alteradas para la evaluación de la posible interferencia de compuestos orgánicos producto de la degradación del aceite aislante.

Muestra	Fecha	Contenido de Agua [ppm]				Diferencia [ppm]	Diferencia [%]
		Sin CH ₃ COOH	Con CH ₃ COOH				
			0,1 ml	0,2 ml	0,5 ml		
368-07	06/09/07	56,85	68,58	-	-	11,73	20,63
763-07	06/09/07	10,32	15,42	-	-	5,10	49,42
767-07	06/09/07	21,23	26,07	-	-	4,84	22,80
773-07	11/09/07	4,67	7,87	11,46	11,23	5,52	118,20
803-07	06/09/07	7,81	17,97	-	-	10,16	130,09

Durante las mediciones de las muestras a las que se adicionó ácido según lo indicado en el numeral 2.2.4 de este documento, el equipo, en cuanto a los parámetros indicativos del curso de la reacción y del punto final de la titulación,

presentó un potencial que se mantuvo en 100 ± 2 mV con deriva que permaneció entre 2 y 12, lo que corresponde a un comportamiento normal. A pesar de que se considera que la mayoría de ácidos pueden interferir con la titulación coulométrica del titulador Karl Fischer notándose esta interferencia como un punto final desviado la presencia del ácido acético en las muestras analizadas no presenta este comportamiento, razón por la cual puede decirse que no existen interferentes dentro del intervalo de trabajo. (ASTM, 2000)

De los resultados obtenidos se puede observar que la alteración de la cantidad de agua en el aceite debida a la presencia de cantidades importantes de ácido en la muestra es en promedio de 7,47 ppm que representan un 68,23% de incremento del valor real de agua. Esta diferencia es elevada puesto que se tiene una tolerancia de desviación de un máximo de 7 ppm o del 24,14% para muestras regulares de aceite dieléctrico. (ASTM, 2000)

Sin embargo, es importante destacar que el incremento en la acidez de la muestra, por la adición del ácido acético en las cantidades indicadas, es excesivamente grande ya que la cantidad de 0,1 ml de ácido añadida a las muestras corresponde a un número de acidez aproximado de 1 mg KOH/g cantidad que incluso en aceites aislantes sumamente deteriorados no se puede encontrar; puesto que permitir que el número de acidez supere los 0,40 mg KOH/g origina la formación de sedimentos insolubles que pueden provocar fallas en los transformadores. (COLLAZOS, 2006)

3.1.2.2. Evaluación de la exactitud de la calibración del coulómetro Mettler Toledo DL32

Como resultado de las mediciones del estándar *SERTINLAB STD-01*, de acuerdo a lo expuesto en el numeral 2.2.4.2 de este documento, se obtuvieron las lecturas se exponen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Contenido de agua, error cometido y porcentaje de error calculado para las lecturas de contenido de agua del estándar *SERTINLAB STD-01*.

Fecha	Valor medido [ppm]	Error [ppm]	Porcentaje de error [%]
18-Sep-08	104,03	1,03	1,00
18-Sep-08	97,88	5,12	4,97
18-Sep-08	105,40	2,4	2,33
Promedios	102,44	2,85	2,77

Para la evaluación del equipo en el intervalo de trabajo, el fabricante solamente distribuye el estándar *SERTINLAB STD-01* que posee un contenido de agua de 103 ppm de acuerdo a lo escrito en su certificado de análisis que representa un único nivel de contenido de agua. Esta condición es limitante dentro de la valoración del error en la medición debido a que esta corrección o error no es representativa para valores de contenido de agua distintos al del estándar empleado, por este motivo el camino para una evaluación apropiada dentro de todo el intervalo es la determinación del porcentaje de error que es aplicable a todos los niveles de evaluación dentro del intervalo de trabajo.

En los objetivos de validación del método analítico se planteó que el porcentaje de error debía estar entre el 3% y el 5%, al obtener el 2,77%, se cumple este objetivo con la disminución incluso del límite inferior de tolerancia en 0,23 puntos porcentuales.

3.1.2.3. Evaluación de la precisión del método de análisis de contenido de agua

Se realizaron las lecturas de contenido de agua de las muestras de aceite aislante 368-07, 689-07, 856-07, 863-07, 873-07 y 921-07 y una vez realizado el tratamiento de datos a través del análisis de ANOVAS y la aplicación de las ecuaciones 34, 35 y 36 se obtuvieron las desviaciones estándar L, desviación estándar de repetibilidad y desviación estándar de reproducibilidad para cada nivel de evaluación. Los resultados de estos tratamientos y cálculos para las seis muestras evaluadas se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Desviación estándar de repetibilidad (s_r), desviación estándar L (s_L) y desviación estándar de reproducibilidad (s_R) determinadas para las muestras empleadas en la evaluación de la precisión del método de contenido de agua por titulación coulométrica.

Muestra	Nivel [ppm]	s_r	s_L	s_R
368-07	54,94	2,04	4,35	2,92
689-07	174,47	10,77	-9,30	10,77
856-07	31,48	1,61	1,73	2,08
863-07	31,89	0,81	4,31	2,23
873-07	9,51	1,65	-0,78	1,65
921-07	29,79	1,09	5,08	2,50

Se debe tener en cuenta que la desviación estándar de reproducibilidad se determina con la ecuación 36, en la que interviene la desviación estándar L; ésta desviación puede resultar ser un número negativo como ocurrió en las muestras 689-07 y 873-07. Normalmente debería cumplirse que la diferencia cuadrática media de la varianza entre grupos (DCM_B) es mayor que la diferencia cuadrática media de la varianza dentro del grupo (DCM_W); sin embargo, por efectos aleatorios podría ocurrir lo contrario, en cuyo caso debe asumirse que la desviación estándar L (s_L) es cero. (ALVAREZ, 2006)

Para la evaluación de la precisión por comparación de los resultados obtenidos con los objetivos de validación del método, se determinaron, mediante la ecuación 37, los coeficientes de variación de repetibilidad y reproducibilidad en cada uno de los niveles evaluados. Los datos resultantes son los mostrados en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Evaluación de repetibilidad y reproducibilidad mediante los coeficientes de variación para el método de análisis de contenido de agua por titulación coulométrica.

Muestra	Rango	Nivel	Repetibilidad			Reproducibilidad		
			CV_r	$CV_{esperado}$	Cumple	CV_R	$CV_{esperado}$	Cumple
873-07	4,00 a 10,00	9,51	17,38	Máx. 20	SI	17,38	Máx. 20	SI
368-07	10,01 a 60,00	54,94	3,71	Entre 5 y 20	SI	5,31	Máx. 25	SI
689-07	60,01 a 200,00	174,47	6,17	Entre 5 y 20	SI	6,17	Máx. 10	SI
921-07	30,00 a 35,00*	29,79	3,66	Entre 5 y 10	SI	8,41	Máx. 25	SI

* Intervalo de evaluación adicional por ser un punto crítico en el control de aceites dieléctricos

Nota: CV = coeficiente de variación, r = repetibilidad y R = reproducibilidad

De estos datos se observó dos cosas importantes, la primera fue que para asegurar la calidad para este nivel de evaluación, de las tres muestras evaluadas a nivel de punto crítico de control se escogió a la muestra que presentó un mayor valor de desviación estándar de reproducibilidad, de este modo se asegura que un análisis que tuviere una menor desviación estará contenida por este intervalo. La segunda observación es que para el cálculo de la incertidumbre combinada del método se tomó la de mayor valor que correspondió a la desviación estándar de reproducibilidad, puesto que ésta es siempre mayor o como mínimo igual a la desviación estándar de repetibilidad. (EURACHEM, 1998)

3.1.2.4. Evaluación del límite de detección y límite de cuantificación e intervalo de trabajo del método de análisis de contenido de agua

De las muestras seleccionadas para esta evaluación, se obtuvieron los datos que se muestran en la tabla 3.5 para el análisis de contenido de agua.

Tabla 3.5. Resultados de las muestras seleccionadas para la evaluación del límite de detección del método de análisis de contenido de agua por titulación coulométrica.

Muestra	742-07	749-07	773-07	803-07	873-07	
Repetición	1	5,61	5,02	3,85	8,01	8,28
	2	5,99	5,65	4,44	7,81	8,38
	3	6,84	6,05	5,34	7,33	9,00
	4	6,92	5,43	5,06	11,47	8,57
	5	-	-	6,23	-	8,58
Promedio	6,34	5,54	4,98	8,66	8,56	

De estos datos se estableció que el contenido de agua obtenido para la muestra 773-07 es la que tuvo más bajo con un valor de 3,85 ppm que es comparable con el valor de 2 ppm que el fabricante del equipo establece como nivel mínimo de agua que puede ser determinado por este método y con este equipo. También se estableció que el valor de 3,85 ppm es el menor encontrado para una muestra de aceite aislante dentro de los datos históricos del laboratorio que son una fuente valiosa de información del comportamiento de un método analítico. Por este

motivo se estableció como límite de detección un valor de 2,92 ppm que corresponde a la media de los dos valores. (INEN, 2006; SERTINLAB, 2004)

A partir del límite de detección determinado, se pudo establecer el límite de cuantificación que corresponde a un valor de 4 ppm. Este límite para métodos analíticos en los que no se determina un blanco, se establece como el doble del límite de detección. (EURACHEM, 1998)

Para establecer el límite superior del intervalo de trabajo se tomó en cuenta el resultado obtenido del análisis de la muestra 689-07 que presenta un valor máximo de contenido de agua de 191,61 ppm, este valor está contemplado en las capacidades de este método y del equipo puesto que el límite máximo de contenido de agua que puede ser detectado a velocidad media es de 1000 μg por muestra; si se tiene en cuenta que se inyectan en promedio 5 g de muestra esta cantidad corresponde a un contenido de agua de 200 ppm y por lo tanto se establece éste último valor como el límite superior del intervalo de trabajo. (METTLER TOLEDO, 2009)

3.1.2.5. Evaluación de la incertidumbre del método de análisis de contenido de agua

Se evaluaron las fuentes de incertidumbre tipo A y tipo B que aportan a la incertidumbre del método de análisis y se obtuvieron los resultados para cada nivel de evaluación que se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Resultados de incertidumbre del método para el análisis de Contenido de Agua en Aceites Aislantes por Titulación Coulométrica Karl Fischer.

Nivel	Rango	u_p	u_{CC}	u_R	$u_c(\text{MCA})$	$b_{\text{máx}}$	U	%U
9,51	4 a 10	1,65	0,44	0,0058	1,71	-0,37	3.05	32.04
54,94	10 a 60	2,92	2,53	0,0058	3,86	-2,15	4.53	15.22
174,47	60 a 200	10,77	8,03	0,0058	13,43	-6,84	5.57	10.13
29,79	30 a 35*	2,50	1,37	0,0058	2,85	-1,17	7.96	27.08

* Intervalo especial por tratarse de un punto crítico en el control de aceites dieléctricos.

Nota: u_p = incertidumbre de precisión, u_{CC} = incertidumbre del certificado de calibración, u_R = incertidumbre de resolución, $u_c(\text{MCA})$ = incertidumbre combinada del método de contenido de agua, $b_{\text{máx}}$ = corrección de la calibración y U = incertidumbre expandida del método. Todos los datos con excepción del porcentaje de incertidumbre expandida (%U) están expresados en ppm de agua.

De la incertidumbre tipo B, se puede decir que tiene dos aportes, el del certificado de calibración (u_{CC}) y el de la resolución (u_R). El aporte del certificado de calibración determinado con la ecuación 39 resultó en un valor de 2,39 ppm que es uno de los aportes importantes de la incertidumbre combinada del método. Sin embargo fue necesario emplear el porcentaje que representa esta incertidumbre para hacer la evaluación proporcional en cada nivel de evaluación, el valor de 2,32% provino de dividir el valor de la incertidumbre para el contenido de agua del estándar. En cuanto a la incertidumbre de resolución, que tiene un valor de 0,0058 ppm se considera insignificante frente a los valores de las incertidumbres de la calibración y de la precisión.

En cuanto a la incertidumbre de precisión se nota que es la variable que más aporta a la incertidumbre combinada del método, lo que representa que la mayor diferencia entre dos resultados de una misma muestra es la variación debido a la reproducibilidad de la medición que está condicionada por los errores aleatorios que provienen básicamente de las condiciones del equipo, el técnico que realiza el análisis y la naturaleza misma de la muestra. (EURACHEM, 1998)

De la conversión de la incertidumbre combinada a incertidumbre expandida para el método, se puede observar que fue necesario expresar la corrección de la calibración ($b_{máx}$), en forma de porcentaje para ser aplicada proporcionalmente a cada uno de los niveles de evaluación; el porcentaje que representó esta corrección de la calibración fue de 3,53%. Adicionalmente, de los datos expuestos en la tabla 3.6, se observó que el método de análisis tuvo una incertidumbre mayor a los valores de contenido de agua entre 4 y 10 ppm, lo que indica que en la proximidad del límite de detección la variabilidad de las repeticiones es mayor. También se destaca que la incertidumbre en el punto crítico de evaluación de aceites dieléctricos fue mayor a la incertidumbre correspondiente al intervalo de 10 a 60 ppm, dentro del cual estaría contenido este punto, lo que se debió a que la determinación del contenido de agua en el aceite aislante en este punto crítico presenta mayor desviación de reproducibilidad.

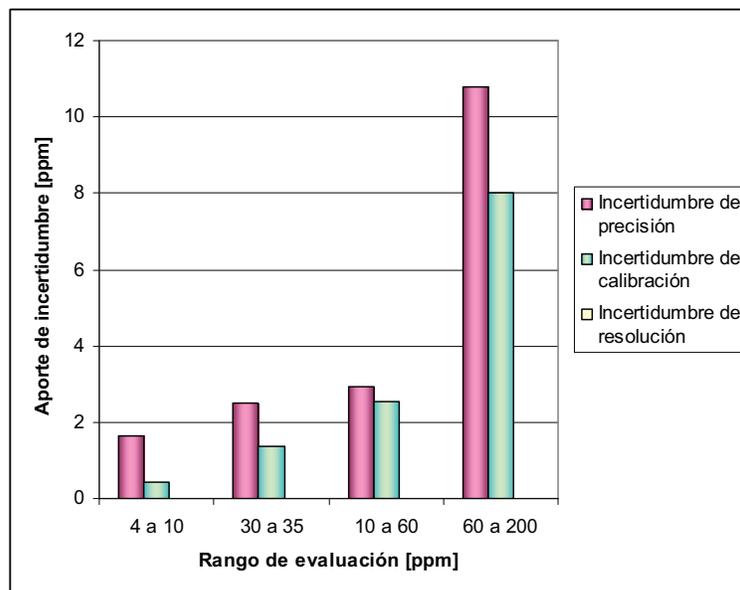


Figura 3.1. Gráfico comparativo de las fuentes de incertidumbre para los cuatro rangos de evaluación del método de análisis de contenido de agua por titulación coulométrica.

De lo que refleja la figura 3.1, se observa que de las fuentes que aportan a la incertidumbre la resolución es insignificante frente a los aportes de la precisión y de la calibración. También se ve que el aporte de la precisión de reproducibilidad es el más importante a la incertidumbre combinada del método. El aporte de la calibración al ser un aporte proporcional aplicado a cada nivel tiene simplemente una influencia creciente en cada nivel de evaluación.

3.1.2.6. Evaluación de la función de respuesta del método de análisis de contenido de agua

No se pudo comprobar puesto que no existieron estándares en al menos tres puntos de concentración dentro del intervalo de trabajo y por la naturaleza higroscópica del estándar disponible no se puede realizar diluciones del mismo. Se asumió entonces que la respuesta del método de análisis de agua por titulación coulométrica se ajustó a un modelo lineal, como se cumple en general para los métodos de análisis de cuantificación por titulación en un intervalo de trabajo determinado. (CABALLERO, 1998)

3.1.2.7. Evaluación de la exactitud del método de análisis de contenido de agua

Para este método se analizó el material de referencia *SERTINLAB MR – 01*, de acuerdo con el procedimiento para el análisis de una muestra de aceite detallado en el numeral 2.2.1.4 de este documento. Se obtuvo una lectura de 18,25 ppm de agua. En el certificado de este material se indica que el contenido es de $18,3 \pm 1,9$ ppm por lo tanto el porcentaje de error cometido en la lectura resultó ser un valor de 0,27% que es 14,73 puntos porcentuales menor al valor establecido en los objetivos de validación del método como límite para material de referencia. El valor de los objetivos fue fijado basándose en el límite permisible en una comparación interlaboratorios que es del 15%, al comparar el error obtenido en esta lectura de material de referencia permite concluir que se cumple el objetivo propuesto e incluso se mejora este objetivo.

3.2. ANÁLISIS DE TENSION INTERFACIAL ENTRE ACEITE AISLANTE Y AGUA POR EL MÉTODO DEL ANILLO

3.2.1. CALIBRACIÓN DEL TENSÍOMETRO SUPERFICIAL FISHER

Para calibrar el tensiómetro, se realizó primero el mantenimiento completo del equipo de acuerdo a lo descrito en el numeral 2.2.2.1 y la rectificación de los alambres del anillo de platino – iridio según lo detallado en el numeral 2.2.2.2 y seguidamente se realizó el procedimiento de calibración descrito en el numeral 2.2.2.3 de este documento. Se identificaron la ecuación del error de la calibración y las variables de la misma, para así evaluar todas las fuentes de incertidumbre involucradas.

3.2.1.1. Evaluación de los aportes para la variable x_1 , tensión medida de los patrones físicos *SERTINLAB PF-03 Y PF-04*.

En este caso las fuentes fueron solamente de tipo B y provenían de los aportes del criterio de medida y de la resolución del equipo. Se calculó el aporte por el criterio de medida y se obtuvo un valor de 0,029 Dinas/cm que representó aproximadamente el 0,2% del mínimo valor de tensión interfacial encontrado entre

aceite aislante y agua, por lo que se considera un valor que aporta en menor proporción a la incertidumbre de la calibración del equipo.

Por otro lado el aporte de la resolución, se evaluó por normalización, que para la resolución del equipo correspondiente a 0,1 Dinas/cm, resulta en un aporte a la incertidumbre por esta fuente de 0,058 Dinas/cm que representó menos del 0,5% del valor mínimo de la tensión interfacial encontrada entre aceites aislantes y agua, por lo que pudiera considerarse un aporte insignificante a la incertidumbre de calibración; sin embargo, como los valores de los otros dos aportes no alcanzaron ni el 60% del aporte de la resolución, se puede decir que esta variable fue la que definió la incertidumbre de calibración del equipo. Los valores de los aportes a la incertidumbre, en conjunto representan un error de menos del 1% de una medida promedio de la tensión interfacial.

3.2.1.2. Evaluación de los aportes para la variable x_2 , tensión calculada para los patrones físicos *SERTINLAB PF-03 Y PF-04*

Para esta variable la fuente de incertidumbre es también del tipo B y provino de la evaluación de las magnitudes de la ecuación del cálculo de la tensión aparente y la cuantificación del aporte, de esta manera se obtuvieron para cada masa aplicada al tensiómetro, los datos que se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Magnitudes involucradas, incertidumbres individuales e incertidumbre combinada del valor de tensión esperado para masas patrón de 100, 500 y 600 mg.

Masa [g]	Circunferencia [cm]	Gravedad [cm/s ²]	Tensión calculada [Dinas/cm]	Incertidumbre de la masa [g]	Incertidumbre de la circunferencia del anillo [cm]	Incertidumbre de la tensión calculada [Dinas/cm]
0,100	5,92442	980,665	8,28	5,30E-06	5,00E-04	0,82E-03
0,500			41,38	8,30E-06	5,00E-04	3,56E-03
0,600			49,66	9,85E-06	5,00E-04	4,27E-03
0,100	5,93698		8,26	5,30E-06	5,00E-04	0,82E-03
0,500			41,29	8,30E-06	5,00E-04	3,54E-03
0,600			49,55	9,85E-06	5,00E-04	4,25E-03

De estos datos se obtuvo un valor de incertidumbre promedio para el valor calculado de tensión de 0,00288 Din/cm, que es un valor despreciable frente a los aportes de la tensión leída (x_1), ya que este aporte correspondió apenas a un 0,02% del valor mínimo de la tensión interfacial media encontrada entre aceite aislante y agua.

3.2.1.3. Determinación de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida de calibración del tensiómetro

Una vez evaluadas cada una de las fuentes involucradas para cada variable, se calculó la incertidumbre combinada para la calibración y se obtuvo un valor de 0,06 Din/cm a la que se le aplicó un factor de cobertura de $k = 2$ para un nivel de confianza del 95%, obteniéndose una incertidumbre expandida de 0,13 Din/cm.

Como la incertidumbre es una medida de la calidad de las mediciones o calibraciones, el valor obtenido para la calibración del tensiómetro superficial indica que fue de una calidad excelente, puesto que la incertidumbre no superó el 2% del valor mínimo detectable. (EURACHEM, 2000)

3.2.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS DE TENSIÓN INTERFACIAL ENTRE ACEITE AISLANTE Y AGUA POR EL MÉTODO DEL ANILLO.

3.2.2.1. Evaluación de la selectividad o especificidad del método de análisis de tensión interfacial

Se contempló la posibilidad de que la conductividad del agua pudiera interferir con la medición de la tensión superficial y por ende en la tensión interfacial. Por esta razón se hicieron análisis de tensión superficial para agua potable en lugar de agua desmineralizada, debido a que ésta posee una mayor conductividad. De las pruebas realizadas se obtuvieron los datos mostrados en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Mediciones de tensión superficial de agua potable y comparación con datos bibliográficos de agua de referencia.

Conductividad Agua Potable [μ S]	Temperatura Agua Potable [$^{\circ}$ C]	Tensión Superficial Agua Potable [Dinas/cm]	Tensión Superficial Agua Referencia* [Dinas/cm]	% Error
103,9	20,1	70,7	72,8	2,86
106,0	19,6	71,3	72,9	2,14
104,0	19,6	71,8	72,9	1,45
102,4	19,4	72,0	72,9	1,21

* PERRY, J, "Manual del Ingeniero Químico", 3^o Edición, 1^o Reimpresión, UTEHA-México 1974, Tomo 1 Pág. 544

Puesto que el máximo error encontrado fue de 2,86 % y el máximo error aceptado para afirmar que el análisis de tensión superficial fue realizado con éxito fue del 5%, se puede concluir que la conductividad del agua no interfirió en la determinación de la tensión superficial y por lo tanto no interfirió tampoco en la medición de la tensión interfacial. Sin embargo, se utilizó siempre agua desmineralizada en el análisis puesto que así lo indicaba la norma. (ASTM, 1999)

Se hizo también la evaluación de la influencia de residuos de jabón en los vasos de análisis sobre las mediciones de tensión interfacial, los datos que se obtuvieron son los mostrados en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Datos para la evaluación de la influencia del jabón en la determinación de la tensión interfacial (TI) entre aceite aislante y agua por el método del anillo.

Muestra	Sin Jabón		Con Jabón*		Diferencia promedio	Error promedio	% Error promedio
	TI corregida [Dinas/cm]	TI corregida promedio	TI corregida [Dinas/cm]	TI corregida promedio			
2800-08	48,19	46,78	31,15	31,65	15,13	0,32	32,3
	46,06		31,85				
	47,44		32,44				
	45,43		31,15				
2815-08	37,38	36,41	27,74	26,90	9,51	0,26	26,1
	36,04		26,23				
	36,28		26,70				
	35,92		26,93				

*Con 5 ml de agua jabonosa en \pm 70 ml de agua desmineralizada

Puesto que el error promedio expresado como porcentaje fue del 26,10% y el máximo aceptado para decir que el análisis se realizó exitosamente fue del 5%, se concluye que en el caso de los residuos jabonosos o la presencia de jabón en los vasos de análisis, la influencia es significativa y no se puede permitir su presencia.

3.2.2.2. Evaluación de la exactitud de la calibración del tensiómetro superficial Fisher

Se realizaron las mediciones con los patrones físicos individual y colectivamente y con los dos anillos disponibles se calcularon los valores esperados de tensión, para cada una de las masas empleadas, se los comparó y se encontró el error de la calibración del tensiómetro. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Anillo utilizado, masa aplicada, tensión (S) leída y calculada, error y porcentaje de error de la calibración del tensiómetro superficial Fisher.

Anillo de Lectura	Masa de Lectura [mg]	S Leída [Dinas/cm]	S calculada [Dinas/cm]	Error	% Error
11605	100	8,0	8,3	0,0334	3,34
	500	39,4	41,4	0,0479	4,79
	600	47,0	49,7	0,0535	5,35
11717	100	8,5	8,3	0,0292	2,92
	500	41,5	41,3	0,0050	0,50
	600	49,6	49,6	0,0001	0,01

De estos datos se obtuvo un error promedio de 0,89 Dinas/cm que representa un porcentaje de error promedio de 2,82%, como en los objetivos de validación del método analítico se planteó que el porcentaje de error debía estar entre el 3% y el 5%, el error cometido cumple y mejora el valor límite esperado en 0,18 puntos porcentuales.

3.2.2.3. Evaluación de la precisión del método de tensión interfacial

Se realizaron las mediciones de tensión interfacial para las muestras 1244-08, 1490-08, 1492-08 y 2800-08 y una vez realizado el tratamiento de datos a través del análisis de ANOVAS, se obtuvieron las desviaciones estándar s_L , de repetibilidad y de reproducibilidad para cada muestra, los resultados se muestran en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Desviación estándar de repetibilidad (s_r), desviación estándar L (s_L) y desviación estándar de reproducibilidad (s_R) de las muestras analizadas para la evaluación de la precisión del método de tensión interfacial entre aceite aislante y agua.

Muestra	Nivel [Dinas/cm]	s_r	s_L	s_R
1244-08	18,24	0,68	-0,05	0,68
1490-08	28,64	1,14	-0,30	1,14
1492-08	32,83	1,23	-0,15	1,23
2800-08	41,61	0,73	1,46	1,63

Se notó que la desviación estándar L resultó ser un número negativo en las muestras 1244-08, 1490-08 y 1492-08 debido a que por efectos aleatorios la diferencia cuadrática media de la varianza entre grupos (DCM_B) fue menor que la diferencia cuadrática media de la varianza dentro del grupo (DCM_W), razón por la cual, se asumió una desviación estándar L (s_L) de cero. (ALVAREZ, 2006)

Para la evaluación de la precisión por comparación de los resultados obtenidos con los objetivos de validación del método, se determinaron los coeficientes de variación de repetibilidad y reproducibilidad en cada uno de los niveles evaluados. Los datos resultantes son los mostrados a continuación en la tabla 3.12.

Tabla 3.12. Evaluación de repetibilidad y reproducibilidad del método de análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo.

Muestra	Nivel [Dinas/cm]	Reproducibilidad			Repetibilidad		
		CV_R	$CV_{esperado}$	Cumple	CV_r	$CV_{esperado}$	Cumple
1244-08	18,24	3,78	Máximo 20	SI	3,78	Máximo 20	SI
1490-08	28,64	4,19	Entre 5 y 20	SI	4,19	Máximo 25	SI
1492-08	32,83	3,95	Entre 5 y 10	SI	3,95	Máximo 10	SI
2800-08	41,61	3,68	Entre 5 y 10	SI	1,65	Máximo 10	SI

Nota: CV = coeficiente de variación [%], r = repetibilidad y R = reproducibilidad.

De los resultados obtenidos se observó que para todos los niveles de evaluación los coeficientes de variación cumplieron con lo establecido en los objetivos de validación del método, e incluso mejoraron el menor de los límites, en un mínimo de 0,25 y en un máximo de 0,86 puntos porcentuales.

3.2.2.4. Evaluación del límite de detección y límite de cuantificación e intervalo de trabajo del método de tensión interfacial

Para la evaluación del límite de detección del equipo se tuvo en cuenta la tensión provocada por la masa de 100 mg que resultó en un valor de 8,00 Din/cm, con un error de 0,27 Din/cm y de acuerdo con el límite de 3 Din/cm que indicaba el fabricante como el mínimo valor que puede ser medido, se estableció como límite de detección 5 Din/cm, que corresponden aproximadamente al promedio de estas dos referencias. Este valor presentó un error de 5,4% y cumplió la tolerancia de un error máximo del 5%, que se toma como aceptable por tratarse del límite de detección o mínimo valor detectable por el equipo, pero que no tiene regulaciones de incertidumbre fijas. (EURACHEM, 1998)

El límite de cuantificación se evaluó con el resultado de la muestra 1780-08 y fue la que presentó menor tensión interfacial con un valor promedio de 11,87 Din/cm, con una incertidumbre de 0,54 Din/cm. Adicionalmente, con base en los datos históricos del laboratorio, que indican que la mínima tensión interfacial determinada fue de 9,23 Din/cm, se estableció el límite de cuantificación en 10 Din/cm, que cumplió tanto con la norma puesto que corresponde aproximadamente al doble del límite de detección como con la tolerancia al presentar un error menor al 5%. (ALVAREZ, 2006; INEN, 2006)

Una vez que se estableció el límite de cuantificación en 10 Din/cm, se encontró el primer parámetro que determinó el intervalo de trabajo. Para establecer el límite superior de dicho intervalo, se observó dos parámetros: la escala del equipo que permitió medir hasta 90 Din/cm y la tensión superficial del agua que fue, a la temperatura de trabajo de 23 °C, alrededor de 72 Din/cm. Para establecer un límite apropiado se tomó el valor medio de la diferencia entre estos dos valores que fue 9 Din/cm y se sumó al valor medio de la tensión superficial del agua. El

valor resultante de 80 Din/cm se estableció como límite superior del intervalo, este valor presentó un error de 2,86% y cumplió con la condición de tolerancia al ser menor del 5%. (EURACHEM, 1998; PERRY, 1974)

3.2.2.5. Evaluación de la incertidumbre del método de análisis de tensión interfacial

Para analizar las fuentes de incertidumbre se siguió lo expuesto en el numeral 2.2.4.5. Como el equipo entregó la medida de la tensión interfacial aparente, ésta debió ser corregida, la evaluación de la incertidumbre comprendió el análisis de las fuentes de incertidumbre tipo A y tipo B de las variables de tensión interfacial leída (x_1) y de factor de corrección (x_2).

Aportes a la incertidumbre por la variable x_1 , tensión interfacial leída

Para esta variable las fuentes fueron tanto de tipo A como de tipo B. Para las primeras, el aporte provino de la precisión del método evaluado por la desviación estándar de reproducibilidad cuyos valores constan en la tabla 3.11, de estos resultados se puede decir, que la máxima desviación tuvo un valor de 1,63 Din/cm que correspondió al 3,68 % que fue incluso 1,32 puntos porcentuales menor que el límite mínimo permisible.

Las fuentes de tipo B se originaron de los aportes del certificado de calibración, de la resolución del equipo y del criterio de medida. En el caso del aporte por el certificado de calibración vino dado como incertidumbre expandida con un factor de cobertura $k = 2$, por lo que este aporte correspondió a un valor de 0,06 Din/cm, que fue igual a un valor de 0,5% de la menor tensión interfacial encontrada para un aceite aislante y que fue incluso 4,5% menor que el mínimo error permisible, por lo que su influencia sobre la incertidumbre combinada de la variable x_1 fue mínima.

El aporte de la resolución, se evaluó por normalización y fue de 0,058 Din/cm que representa menos del 0,5% del valor mínimo de la tensión interfacial encontrada entre aceites aislantes y agua, por lo que podría considerarse un aporte insignificante a la incertidumbre del método. Por otro lado para el aporte

por el criterio de medida, que se aplica cuando el operador es quien determina el valor leído en la escala, se obtuvo un valor de 0,029 Dinas/cm, que representa aproximadamente el 0,2% del mínimo valor de tensión interfacial encontrado entre aceite aislante y agua, por lo que se considera un valor que aporta escasamente a la incertidumbre de la variable en cuestión.

De los resultados analizados para la variable x_1 , el mayor aporte a esta incertidumbre combinada provino del aporte de la precisión, expresada como reproducibilidad de las mediciones. Se puede decir que éste valor constituyó casi completamente el aporte debido a la tensión leída. En la figura 3.2 se puede ver claramente las diferencias en los aportes de las cuatro fuentes detectadas para esta variable.

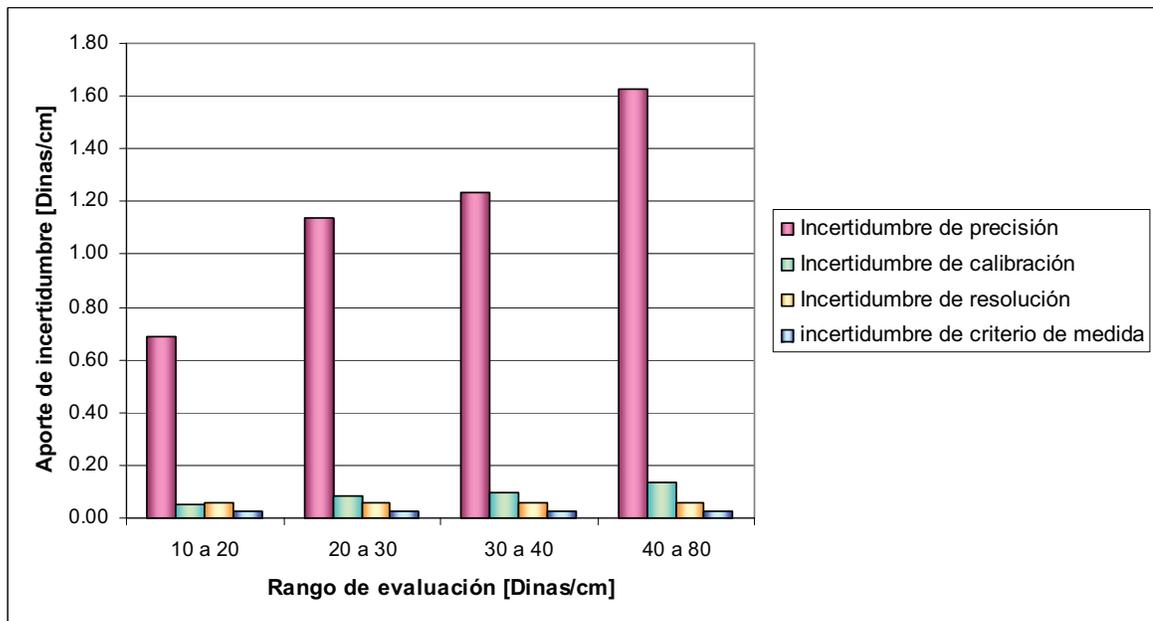


Figura 3.2. Gráfico comparativo de las fuentes de incertidumbre de la variable x_1 , tensión leída para la evaluación de la incertidumbre del método de análisis de tensión interfacial.

Aportes a la incertidumbre por la variable x_2 , factor de corrección de la tensión interfacial aparente

Para esta variable, el aporte a la incertidumbre fue únicamente de tipo B y provino de la determinación de los coeficientes de sensibilidad y de las incertidumbres de cada una de las magnitudes involucradas en el factor de corrección de la tensión

interfacial. Los resultados para el cálculo de esta incertidumbre, se muestran a continuación en las tablas 3.13 y 3.14.

Tabla 3.13. Incertidumbres y coeficientes de sensibilidad para las magnitudes tensión leída, circunferencia del anillo u densidad del agua que influyen en el factor de corrección de la tensión interfacial.

Rango [Dinas/cm]	Nivel [Dinas/cm]	TI leída [Dinas/cm]		Circunferencia [mm]		Densidad del Agua [g/ml]	
		c ²	u	c ²	u	c ²	u
10 a 20	18.13	5.72E-05	0.06	3.81E-06	5.00E-04	1.02	8.94E-04
20 a 30	27.12	5.59E-05	0.06	5.93E-06	5.00E-04	1.54	8.94E-04
30 a 40	31.22	4.50E-05	0.06	5.73E-06	5.00E-04	1.05	8.94E-04
40 a 80	44.25	4.15E-05	0.06	7.88E-06	5.00E-04	1.27	8.94E-04

Tabla 3.14. Incertidumbres y coeficientes de sensibilidad para las magnitudes densidad del aceite, radio del círculo del anillo y calibre del alambre del anillo, que influyen en el factor de corrección de la tensión interfacial.

Rango [Dinas/cm]	Nivel [Dinas/cm]	Densidad del Aceite [g/ml]		Radio del Círculo [mm]		Calibre del Alambre [mm]	
		c ²	u	c ²	u	c ²	u
10 a 20	18.13	1.02	7.86E-04	3.53E-05	5.00E-04	0.10	5.00E-04
20 a 30	27.12	1.54	7.86E-04	2.54E-05	5.00E-04	0.07	5.00E-04
30 a 40	31.22	1.05	7.86E-04	2.61E-05	5.00E-04	0.07	5.00E-04
40 a 80	44.25	1.27	7.86E-04	2.03E-05	5.00E-04	0.06	5.00E-04

De los resultados anteriores se puede ver que los aportes de cada una de las magnitudes del factor de corrección tenían una incertidumbre del orden de 10^{-4} y el aporte mayor provino de la tensión leída que corresponde a un valor de 0,06 Dinas/cm y a un error de 0,3%, que fue un aporte 4,7% menor que el mínimo valor aceptable de error. Este aporte corresponde al 4% del aporte de la precisión de las mediciones, por lo que se concluye que aportó escasamente a la incertidumbre total del método. En la figura 3.3 se pueden visualizar los aportes de cada una de las magnitudes de la incertidumbre del factor de corrección de la tensión interfacial.

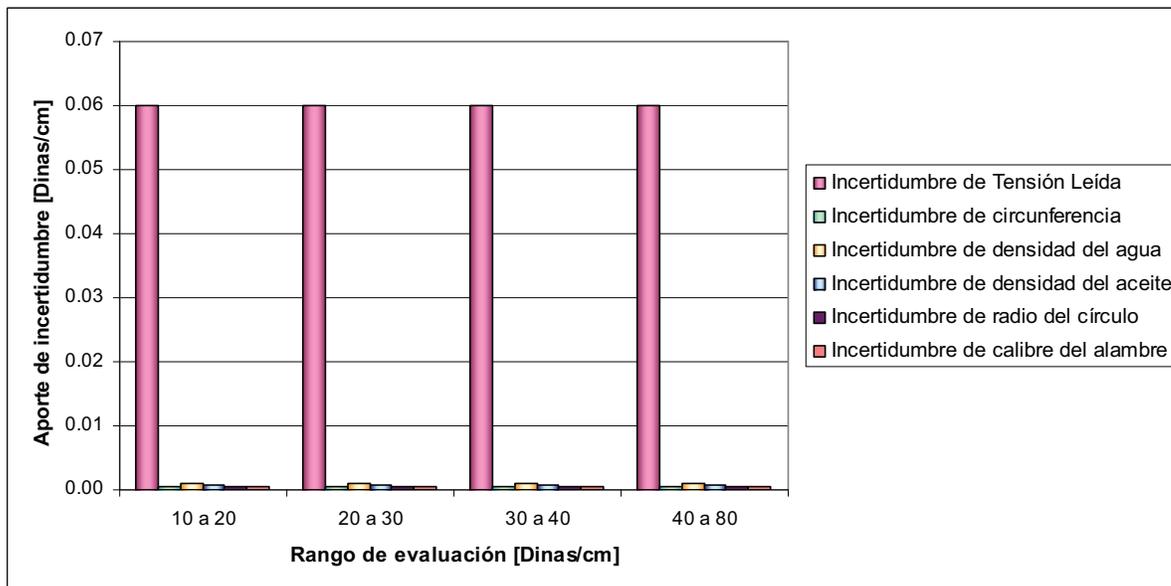


Figura 3.3. Aportes de las magnitudes tensión leída, circunferencia, densidades del agua y el aceite, radio del círculo y calibre del alambre para la incertidumbre combinada del factor de corrección de la tensión interfacial.

Una vez obtenidos los aportes de las dos variables se determinó la incertidumbre combinada para el método de la tensión interfacial y se obtuvieron los resultados que se muestran a continuación en la tabla 3.15.

Tabla 3.15. Incertidumbres combinadas de la tensión medida ($u_c(x_1)$) y del factor de corrección ($u_c(x_2)$). Incertidumbre combinada del método (u), incertidumbre expandida (U) y porcentaje de incertidumbre expandida ($\%U$) para el método de tensión interfacial

Rango	Nivel	$u_c(X_1)$	$u_c(X_2)$	u	U	$\%U$
10 a 20	18.13	0.69	1.30E-03	0.69	1.90	10.42
20 a 30	27.12	1.14	1.55E-03	1.21	3.18	11.09
30 a 40	31.22	1.24	1.29E-03	1.31	3.50	10.62
40 a 80	44.25	1.63	1.40E-03	1.79	4.83	9.96

Nota: todas las incertidumbres con excepción del porcentaje de incertidumbre tienen unidades de Dinas/cm

En la figura 3.4 se aprecia comparativamente el aporte de las variables tensión leída y factor de corrección para la evaluación de la incertidumbre total del método de tensión interfacial y se puede concluir que el mayor aporte a la incertidumbre del método fue el causado por la tensión leída cuya máxima fuente fue la precisión de las medidas.

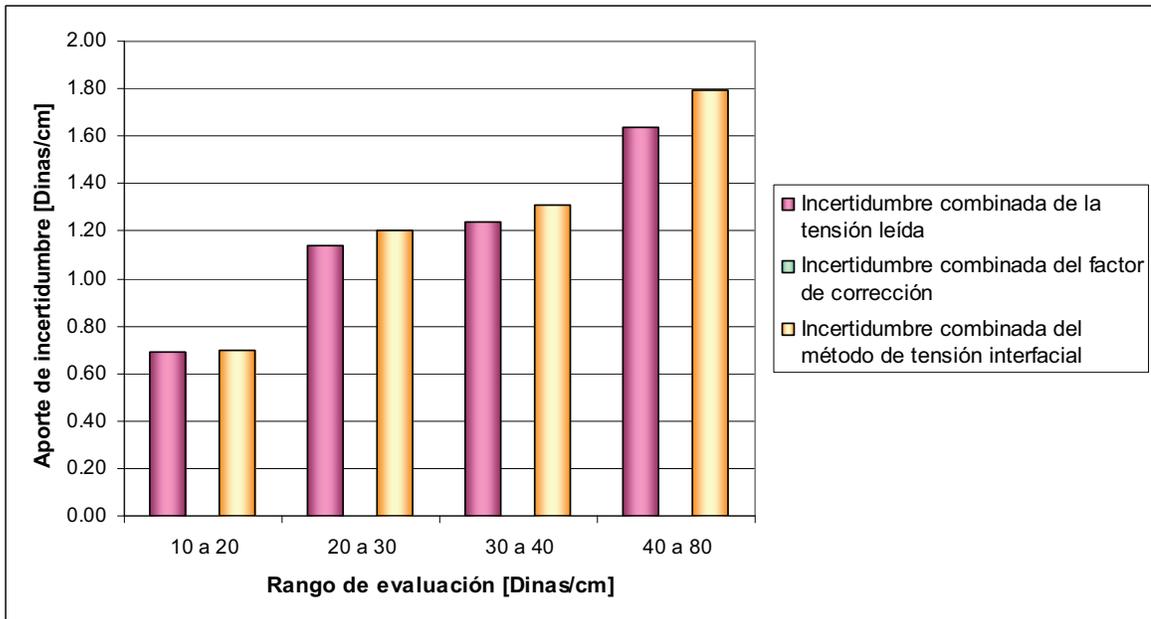


Figura 3.4. Gráfico de los aportes de las variables tensión interfacial leída y factor de corrección a la incertidumbre combinada del método de tensión interfacial.

3.2.2.6. Evaluación de la función respuesta del método de análisis de tensión interfacial

Para evaluar la función de respuesta del método con los datos que se muestran en la Tabla 3.10 del numeral 3.2.2.2 de este documento, se procedió a elaborar un gráfico y a realizar una regresión lineal de la tendencia, obteniéndose la recta mostrada en la figura 3.5.

Al revisar la ecuación de la regresión lineal calculada, se observó que los puntos obtenidos se ajustaron a una recta, con un valor del coeficiente de correlación de 1, lo que indica que el ajuste es perfecto. Se concluye entonces que la respuesta del método fue lineal y que la tensión aumenta proporcionalmente con el aumento de la masa aplicada.

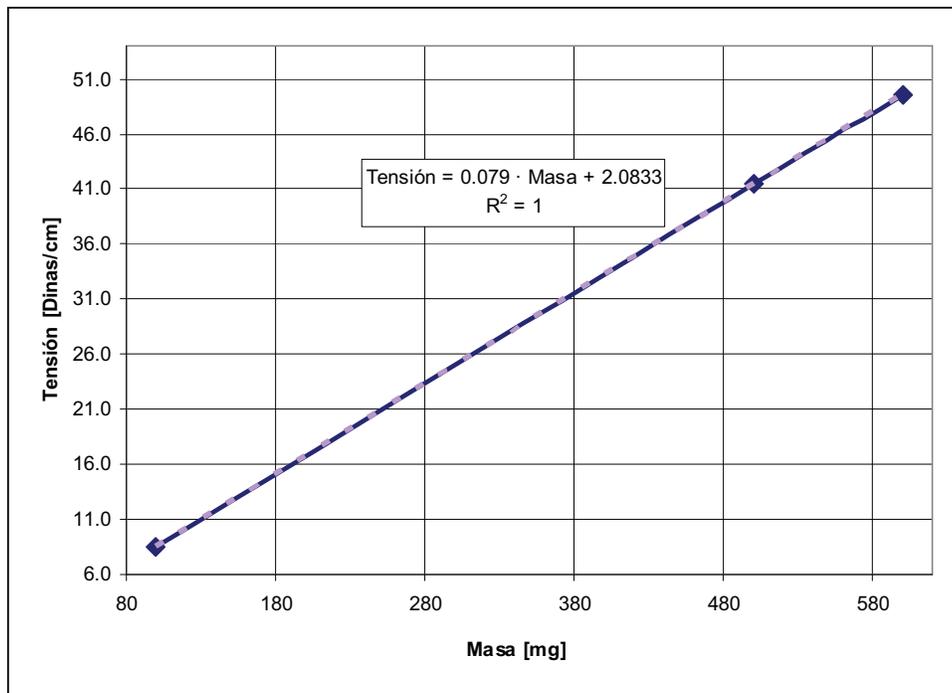


Figura 3.5. Recta y regresión lineal de los datos obtenidos de la relación entre la masa aplicada y la tensión leída en el tensiómetro superficial.

3.2.2.7. Evaluación de la exactitud del método de análisis de tensión interfacial.

Para este método de análisis, no existió en el mercado un material de referencia que pudiera emplearse para la evaluación de su comportamiento y respuesta, en vista de este particular, se empleó como material de referencia a la muestra 2770-08 que era la misma recibida para el programa internacional interlaboratorios IFQ 0908, de la cual ya se tenía el informe de resultados que entrega el ASTM. En este informe constaba el valor real de las propiedades de la muestra determinadas con base en los resultados entregados por más de 50 laboratorios a nivel mundial y también se indicaba el porcentaje de error máximo que se toleraría como desviación de ese valor.

Se analizó la muestra, que fue conservada en el recipiente de aluminio original, a temperatura ambiente y sellada para evitar cualquier deterioro. Se obtuvo una tensión interfacial aparente de 40,5 Dinas/cm a una temperatura de 21,4 °C. Se hizo la corrección con el factor, obteniéndose una tensión interfacial corregida de 45,93 Dinas/cm. Para esta propiedad el informe de resultados del programa

interlaboratorios indicaba que la tensión interfacial real era 45,74 Din/cm, por lo que el porcentaje de error cometido resultó en un valor de 0,42%, que fue comparado con los objetivos planteados, basándose en el límite de error permisible del programa interlaboratorio que correspondió a un porcentaje de error máximo del 12%. El error cometido en el análisis de la muestra fue 11,58% menor que éste, lo que indica que se cumplieron los objetivos de la validación.

3.3. ANÁLISIS DE DENSIDAD RELATIVA DE ACEITE AISLANTE POR EL MÉTODO DEL HIDRÓMETRO

3.3.1. CALIBRACIÓN DEL HIDRÓMETRO DE TRABAJO

Para calibrar el hidrómetro, se realizó el procedimiento de calibración descrito en el numeral 2.2.3.1 de este documento. Se identificaron la ecuación del error de la calibración y las variables de la misma para así evaluar las fuentes de incertidumbre involucradas.

3.3.1.1. Evaluación de los aportes para la variable x_1 , lectura del hidrómetro de trabajo

Para esta variable las fuentes fueron tanto de tipo A como de tipo B y procedieron de los aportes de la desviación estándar de las mediciones, la temperatura, el criterio de medida y de la resolución del instrumento. El aporte de la fuente tipo A es debido a la desviación estándar de la medición que se determinó a partir de las lecturas de densidad relativa del estándar *SERTINLAB STD-05*, de cuyos resultados se obtuvo una desviación estándar de 2,91E-04 que una vez normalizada resultó en un valor de 1,68E-04, que representó el 0,02% de error y que indica que este aporte fue mínimo para el cálculo de la incertidumbre combinada para la variable x_1 .

De los aportes de tipo B, el que proviene de la temperatura fue producto de la evaluación de la máxima desviación que causa la temperatura sobre la medición de la densidad relativa, este aporte fue de 1,15E-04, que correspondió a un error

de 0,01%, lo que indica que este parámetro no aporta significativamente a la incertidumbre combinada de la variable x_1 .

Por otro lado, se estimó el aporte dado por el criterio de medida para el cual se obtuvo un valor de $2,89E-04$ que representa aproximadamente el 0,03% del mínimo valor de densidad relativa del intervalo de trabajo, pero que es una de las fuentes más importantes para la determinación de la incertidumbre combinada de la lectura del hidrómetro de trabajo. Finalmente se evaluó el aporte para la resolución del instrumento que resultó en un valor de $6,00E-04$, que a pesar de representar aproximadamente el 0,07% del valor mínimo de la densidad relativa para este intervalo de trabajo, se consideró como el parámetro que definió a la incertidumbre combinada de esta variable. Los tres valores como contribuciones a la incertidumbre, en conjunto representan un error de menos del 1% de una medida promedio de tensión interfacial, lo que satisface con exceso de 4% el límite mínimo permisible para este análisis. (ASTM, 2005a)

3.3.1.2. Evaluación de los aportes para la variable x_2 , lectura del hidrómetro patrón

Para esta variable las fuentes también fueron solamente de tipo B y se originaron en el certificado de calibración, la temperatura, el criterio de medida y de la resolución del hidrómetro patrón. Para la contribución del certificado de calibración se observó que estuvo determinada en tres puntos de la escala y se obtuvieron para los tres, un mismo valor de $7,86E-04$ con factor de cobertura $k=2$, lo que reflejó un aporte de $3,93E-04$ que corresponde al 0,05% del valor mínimo detectable de densidad relativa, aún siendo un valor tan pequeño, éste representa casi enteramente la incertidumbre combinada de la lectura del hidrómetro patrón.

De las otras tres magnitudes que participan en la incertidumbre de esta variable, se obtuvieron los valores de $1,15E-04$ para el aporte de la temperatura, $1,44E-04$ para el aporte del criterio de medida y $2,89E-04$ para la resolución del hidrómetro. De estos resultados se concluye que el más representativo fue el de la resolución que corresponde al 0,03% del mínimo valor detectable de este intervalo de trabajo, pero que fue el segundo aporte en importancia para la incertidumbre

combinada de la lectura del hidrómetro patrón y satisfizo el límite mínimo de tolerancia del 5%. (ASTM, 2005a)

3.3.1.3. Determinación de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida de calibración del hidrómetro

Una vez evaluadas cada una de las fuentes involucradas para cada variable, se calculó la incertidumbre combinada para la calibración y se obtuvo una incertidumbre combinada de $8,54E-04$ a la que se le aplicó un factor de cobertura de $k = 2$ para un nivel de confianza del 95%, obteniéndose una incertidumbre expandida de calibración de $1,71E-03$. Como la incertidumbre es el reflejo de la calidad de las calibraciones y el valor obtenido para la calibración del hidrómetro de trabajo no supera el 1% del valor mínimo detectable, se concluye que la calibración fue de excelente calidad pues mejora el límite mínimo en un 4,76%. (EURACHEM, 2000)

3.3.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS DE DENSIDAD RELATIVA DE ACEITES AISLANTES POR EL MÉTODO DEL HIDRÓMETRO.

3.3.2.1. Evaluación de la selectividad o especificidad del método de análisis de densidad relativa

En la norma ASTM no se hace referencia a la existencia de interferencias y por tratarse de un método que permite determinar una propiedad intrínseca de la sustancia por un principio físico, se consideró que no existen interferencias para este método.

3.3.2.2. Evaluación de la exactitud de la calibración del hidrómetro de trabajo

Se evaluaron las mediciones con los estándares *SERTINLAB STD-04* y *SERTINLAB STD-05* que marcaron dos puntos dentro del intervalo de trabajo, de lo que se obtienen los datos que se muestran en la tabla 3.16.

Tabla 3.16. Mediciones de densidad relativa (DR) con los hidrómetros de trabajo y patrón de los estándares SERTINLAB STD-04 y STD-05 a temperatura ambiente.

ESTÁNDAR	Hidrómetro de Trabajo			Hidrómetro Patrón			Error	% Error
	T [°C]	DR leída	DR corregida	T [°C]	DR leída	DR corregida		
SERTINLAB STD-04	21.9	0.8520	0.8521	21.6	0.8515	0.8516	0,0005	0,0587
SERTINLAB STD-05	22.2	0.8720	0.8721	22.0	0.8715	0.8716	0,0004	0,0459

De estos resultados se obtuvo un porcentaje de error promedio de 0,0523% y como en los objetivos de calibración planteados se esperaba un error de calibración promedio de 0,059%, se concluye que se cumplió con el objetivo planteado al mejorar el porcentaje de error en 0,0067 puntos porcentuales. Como el error planteado en los objetivos estaba basado en la tolerancia del hidrómetro patrón, el hidrómetro calibrado con un error menor a esta tolerancia quedó incluido por la trazabilidad del hidrómetro patrón. (INEN, 2006)

3.3.2.3. Evaluación de la precisión del método de densidad relativa.

Se realizaron las mediciones de densidad relativa para las muestras 3084-09, 3092-09, 3088-09 y 3155-09 y una vez realizado el tratamiento de datos a través del análisis de ANOVAS y obtenidas las desviaciones estándar de repetibilidad, de reproducibilidad y L, para cada muestra, se encontraron los resultados se muestran en la tabla 3.17.

Tabla 3.17. Desviación estándar de repetibilidad (s_r), desviación estándar L (s_L) y desviación estándar de reproducibilidad (s_R) de las muestras analizadas para la evaluación de la precisión del método de medición de densidad relativa en aceites aislantes

Muestra	Nivel	s_r	s_L	s_R
3084-09	0,8527	4,51E-04	1,91E-08	4,51E-04
3092-09	0,8693	1,53E-04	3,73E-08	1,53E-04
3088-09	0,8788	2,17E-04	8,68E-09	2,17E-04
3155-09	0,8894	1,53E-04	2,73E-07	1,53E-04

Se cumple que la diferencia cuadrática media de la varianza entre grupos (DCM_B) fue menor que la diferencia cuadrática media de la varianza dentro del grupo (DCM_W), por lo que el valor de la desviación estándar L fue un número positivo,

sin embargo al ser un valor de orden 10^{-8} , en tres de los cuatro casos, se considera que tiende a cero y por lo tanto no provoca variación en el valor de la desviación estándar de reproducibilidad. (ALVAREZ, 2006)

Para realizar la comparación de los resultados obtenidos con los objetivos de validación del método, se expresaron las desviaciones estándar como coeficientes de variación de repetibilidad y reproducibilidad para cada uno de los niveles evaluados y los resultados son los mostrados la tabla 3.18.

Tabla 3.18. Evaluación de repetibilidad y reproducibilidad del método de análisis de tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo.

Muestra	Nivel	Reproducibilidad			Repetibilidad		
		CV _R	CV _{esperado}	Cumple	CV _r	CV _{esperado}	Cumple
3084-09	0,8527	5,29E-02	Máximo 5	SI	5,29E-02	Máximo 10	SI
3092-09	0,8693	1,76E-02	Máximo 5	SI	1,76E-02	Máximo 10	SI
3088-09	0,8788	1,74E-02	Máximo 5	SI	1,74E-02	Máximo 10	SI
3155-09	0,8894	1,72E-02	Máximo 5	SI	1,72E-02	Máximo 10	SI

Nota: CV = coeficiente de variación, r = repetibilidad y R = reproducibilidad.

De los resultados obtenidos se observó que para todos los niveles de evaluación los coeficientes de variación cumplieron los objetivos de validación y mejoraron en promedio, el menor de los límites en 4,97%, lo que fue un indicio de que el método de análisis promete una mínima variabilidad en los resultados lo que indica que al hacer duplicados de muestras se obtendrán resultados estadísticamente comparables a lo largo de amplios periodos de tiempo. (EURACHEM, 1999)

3.3.2.4. Evaluación del límite de detección y límite de cuantificación e intervalo de trabajo del método de densidad relativa

Para la evaluación del límite de detección del método se tuvo en cuenta la lectura de densidad relativa para la muestra 3084-09 que entregó un valor de 0,8527 que es la menor densidad encontrada dentro del intervalo de trabajo, el resultado de esta muestra tiene una incertidumbre de 0,0012 que r representa aproximadamente el 0,14% del valor de la muestra, tomando en cuenta que el valor de tolerancia del

método permite una desviación de 0,5% se cumple este límite razón por la cual se establece como límite de detección al mínimo valor que puede otorgarse como verdadero a esta muestra con desviación de dos incertidumbres que es 0,8503. (ASTM, 2005a)

Con el resultado de la muestra 3084-09 y aplicando la norma se estableció como límite de cuantificación el valor correspondiente al mínimo valor de esta muestra menos una desviación que resultó en un valor de 0,8515 que cumplió la tolerancia al presentar un error menor al 5%. (SERTINLAB, 2004; INEN, 2006)

Para establecer el límite superior de dicho intervalo, se recurrió a los parámetros último valor de la escala del instrumento que es 0,9000 y al resultado 0,8894 que vino de la muestra y fue el mayor determinado dentro del intervalo de trabajo. Con estos dos parámetros se estableció este límite el valor de 0,8958 que correspondió al valor del promedio de estos dos parámetros más la incertidumbre correspondiente del rango. Este valor presenta un error de 0,12% que cumple la condición de tolerancia puesto que fue menor al 5%. (EURACHEM, 2000; ASTM, 2005a)

3.3.2.5. Evaluación de la incertidumbre del método de análisis de densidad relativa

Para analizar las fuentes de incertidumbre se sigue lo expuesto en el numeral 2.2.4.5. En este caso la evaluación de la incertidumbre comprendió el análisis de las fuentes de incertidumbre tipo A y tipo B de las variables densidad relativa leída (x_1) y factor de corrección (x_2).

Aportes a la incertidumbre por la variable x_1 , densidad relativa leída

Las fuentes fueron de tipo A y de tipo B. Las tipo A tuvieron un único aporte proveniente de la precisión de las lecturas expresada como la desviación estándar de reproducibilidad cuyos valores constan en la tabla 3.17. De los resultados se observó que la máxima desviación fue de 4,51E-04 que tuvo un error 4,99% menor que el límite mínimo permisible.

Las fuentes de tipo B provienen de los aportes de la resolución del equipo, el certificado de calibración, el criterio de medida y la temperatura. El aporte de la resolución fue de $6,00E-04$ que representó aproximadamente el 0,07% del mínimo valor detectable de densidad relativa y es el segundo aporte en importancia para la incertidumbre del método. La contribución del certificado de calibración vino expresada como incertidumbre expandida con un factor de cobertura $k = 2$, que reflejó un valor normalizado de $8,85E-04$, que a pesar de ser un valor muy pequeño representa el mayor aporte para la incertidumbre combinada de la variable x_1 . Por otro lado para la contribución del criterio de medida, se obtuvo un valor de $2,89E-04$ que representa aproximadamente el 0,03 % del mínimo valor mesurable de densidad relativa, sin embargo, constituye el tercer aporte en importancia a la incertidumbre de la variable en cuestión. Finalmente, la aportación de la temperatura que se determina al evaluar la máxima desviación que provoca este parámetro en la medición de la temperatura alcanzó un valor de $1,15E-04$ que es el mínimo aporte a la densidad relativa de la variable.

De los resultados analizados para la variable x_1 , el mayor aporte a esta incertidumbre combinada proviene de la aportación de calibración del hidrómetro pero al contrario de lo ocurrido en los dos métodos anteriores, la incertidumbre combinada de la densidad relativa leída tiene aportes de las cuatro fuentes involucradas. En la figura 3.6 se puede ver claramente las diferentes aportaciones de las cuatro fuentes para esta variable.

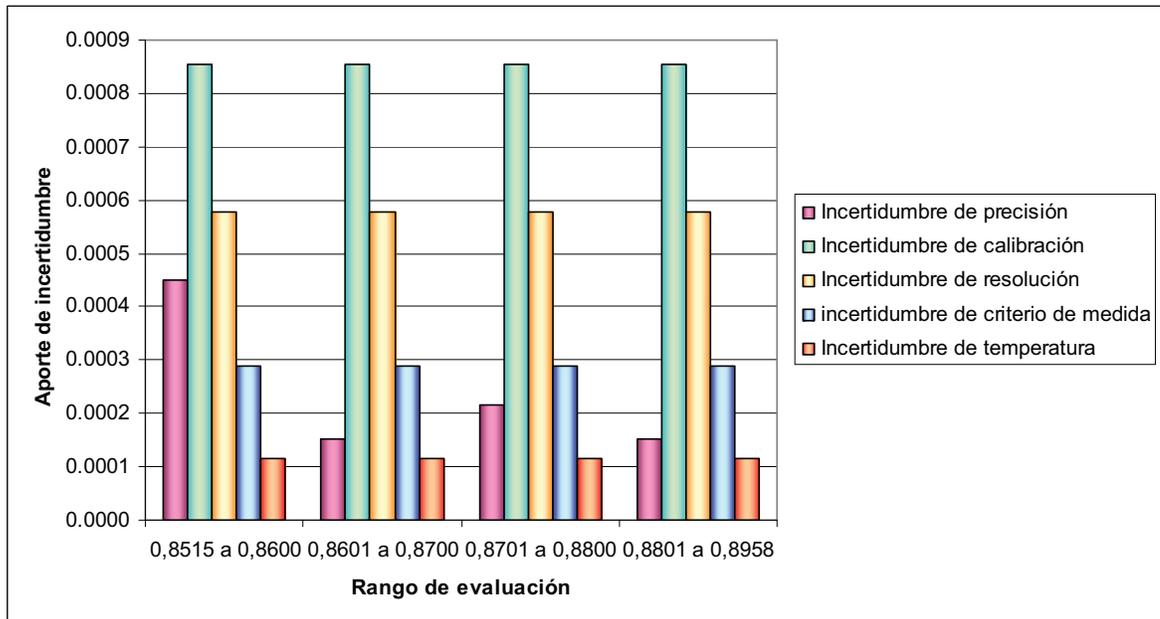


Figura 3.6. Gráfico comparativo de las fuentes de incertidumbre de la variable x_1 , densidad relativa leída para la evaluación de la incertidumbre del método de análisis de densidad relativa.

Aportes a la incertidumbre por la variable x_2 , factor de corrección de la densidad relativa leída

Para esta variable el aporte a la incertidumbre es únicamente de tipo B y proviene de la determinación de los coeficientes de sensibilidad y de las incertidumbres de de la temperatura. Los resultados del cálculo de esta incertidumbre resultaron en un valor de incertidumbre combinada de $1,17E-06$, esta contribución corresponde al menos de $0,0001\%$ del mínimo valor de densidad relativa del intervalo de trabajo y fue el valor más bajo de los aportes a la incertidumbre del método por lo que se considera que su aporte es insignificante.

Una vez obtenidos los aportes de las dos variables se determinó la incertidumbre combinada para el método de densidad relativa en aceites aislantes y se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 3.19.

Tabla 3.19. Incertidumbres combinadas de la densidad relativa medida ($u_c(x_1)$) y del factor de corrección ($u_c(x_2)$). Incertidumbre combinada del método (u), incertidumbre expandida (U) y porcentaje de incertidumbre expandida ($\%U$) para el método de densidad relativa en aceites aislantes.

Rango	Nivel	$u_c(X_1)$	$u_c(X_2)$	u	U	$\%U$
0,8515 a 0,8600	0,8527	0.0012	1.17E-06	0.0012	0.0023	0.27
0,8601 a 0,8700	0,8693	0.0011	1.17E-06	0.0011	0.0022	0.25
0,8701 a 0,8800	0,8788	0.0011	1.17E-06	0.0011	0.0022	0.25
0,8801 a 0,8958	0,8894	0.0011	1.17E-06	0.0011	0.0022	0.25

En la figura 3.7 se aprecia comparativamente el aporte de las variables densidad relativa leída y factor de corrección para la evaluación de la incertidumbre total del método de análisis y se puede concluir que el aporte mayor a la incertidumbre del método es la contribución del valor de densidad relativa leída con la máxima fuente en la calibración del hidrómetro.

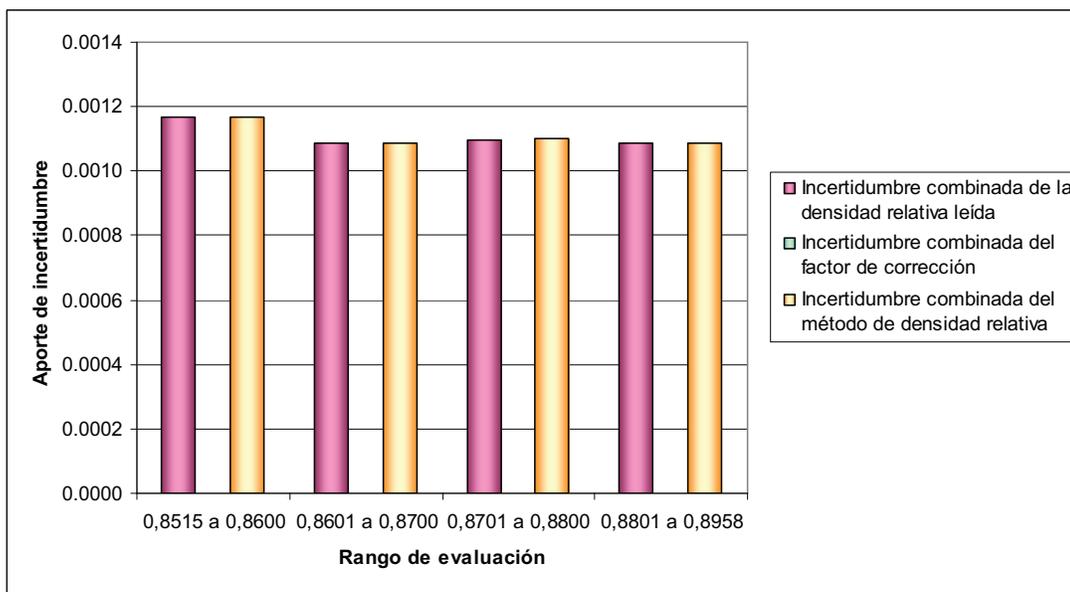


Figura 3.7. Gráfico de los aportes de las variables densidad relativa leída y factor de corrección a la incertidumbre combinada del método de densidad relativa en aceites aislantes.

3.3.2.6. Evaluación de la función respuesta del método de análisis de densidad relativa

Para evaluar la función de respuesta del método con los datos de la medición de la densidad relativa de los tres estándares disponibles se elaboró un gráfico y se obtuvo la regresión lineal de la tendencia obteniéndose la recta mostrada en la figura 3.8.

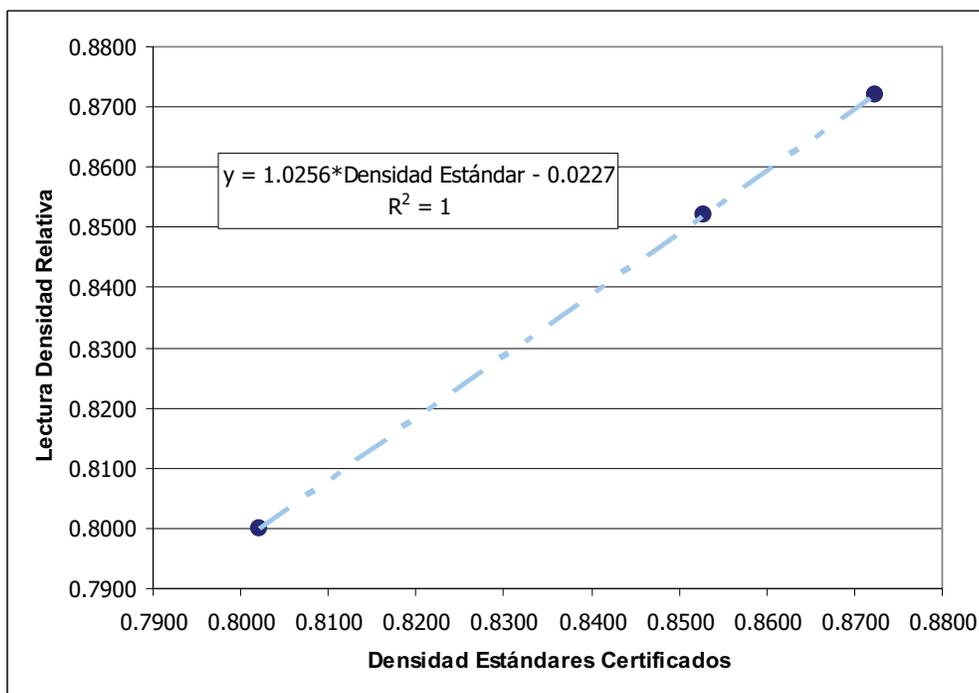


Figura 3.8. Recta y regresión lineal de los datos obtenidos de la relación entre la densidad certificada de los estándares y la densidad relativa leída para éstos.

Al revisar la ecuación que se obtiene de la regresión, se ve que es la ecuación obtenida es la de una recta con coeficiente de correlación de 1, lo que indica que el ajuste de los datos fue excelente. Se concluye entonces que la respuesta del método es lineal.

3.3.2.7. Evaluación de la exactitud del método de análisis de densidad relativa.

Para este método de análisis no existe un material de referencia para la evaluación del comportamiento y respuesta del método de análisis de densidad relativa, por lo que se utilizó a la muestra del programa internacional

interlaboratorios ASTM IFQ 0908 que tiene informe de resultados correspondientes a los valores reales de las propiedades de la muestra y también se indica el porcentaje de error máximo que se tolera como desviación de cada uno de los valores.

Se analizó la muestra y se obtuvo una densidad relativa de 0,8885 a una temperatura de 22,3 °C. Se hizo la corrección con el factor, obteniéndose una densidad relativa corregida de 0,8886. En el informe de resultados del programa interlaboratorios se indicó que la densidad relativa real es 0,89073, con lo que el porcentaje de error cometido resultó en un valor de 0,23% que comparado con el límite de error permisible del programa interlaboratorios de 12% resultó que el error cometido en el análisis de la muestra es 11,77% menor, lo que indica que se cumplen los objetivos de la validación.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

4.1.1. CONTENIDO DE AGUA EN ACEITES AISLANTES POR TITULACIÓN COULOMÉTRICA DE KARL FISCHER

- Se considera que la presencia de compuestos orgánicos producto de la degradación del aceite aislante no son interferentes para las muestras de aceites aislantes que llegan al laboratorio de SERTINLAB S.A. dentro del intervalo de trabajo establecido.
- El error de la calibración del coulómetro Mettler Toledo DL-32 fue de 3,92% por lo que la exactitud resulta en un valor de 96,08%.
- El método de contenido de agua en aceites aislantes por titulación coulométrica de Karl Fischer tiene un intervalo crítico entre 30 ppm y 35 ppm de agua.
- La precisión de reproducibilidad del método, expresada como coeficientes de variación, fue de 17,38% para muestras con contenidos de agua de 4 a 10 ppm; de 5,31% para muestras con contenidos de agua entre 10 y 60 ppm; de 6,17% para muestras con contenidos de agua entre 60 y 200 ppm y de 8,41% para muestras con contenidos de agua entre 30 y 35 ppm que es un intervalo crítico del método.
- El límite de detección del método fue 2,92 ppm, el límite de cuantificación fue 4 ppm y el intervalo de trabajo quedó definido entre 4 y 200ppm.
- La incertidumbre del método expresada como porcentaje de incertidumbre expandida fue de 32,04% para muestras con contenidos de agua entre 4 y 10 ppm, de 15,22% para muestras con contenidos de agua entre 10 y 60 ppm, de 10,13% para muestras con contenidos de agua entre 60 y 200 ppm y de 27,08% para muestras con contenidos de agua entre 30 y 35 ppm.

- La mayor fuente de incertidumbre para el método fue la que provino de la precisión de las mediciones.
- La función de respuesta del método se asumió como lineal.
- La exactitud del método fue de 99,73%.

4.1.2. TENSIÓN INTERFACIAL ENTRE ACEITE AISLANTE Y AGUA POR EL MÉTODO DEL ANILLO

- Se considera que la conductividad del agua no es una variable que afecta el análisis de tensión interfacial.
- Por la evaluación de la influencia del jabón en los vasos de análisis, para el análisis de tensión interfacial se encontró que la presencia de residuos de jabón en los vasos afecta al análisis, por lo que un vaso que provoca la aparición de burbujas estables en la superficie del agua es marcado como contaminado y no se usa.
- La calibración del tensiómetro superficial Fisher tuvo una exactitud de 97,18%.
- La precisión de repetibilidad del método, expresada como coeficientes de variación, fue de 2,48% para muestras con tensiones entre 5 y 20 Din/cm; de 3,72% para muestras con tensiones entre 20,1 y 30 Din/cm; de 3,19% para muestras con tensiones entre 30,1 y 40 Din/cm y de 3,02% para muestras con tensiones entre 40,1 y 80 Din/cm.
- La precisión de reproducibilidad del método, expresada como coeficientes de variación, fue de 2,48% para muestras con tensiones entre 10 y 20 Din/cm; de 3,74% para muestras con tensiones entre 20,1 y 30 Din/cm; de 3,23% para muestras con tensiones entre 30,1 y 40 Din/cm y de 4,63% para muestras con tensiones entre 40,1 y 80 Din/cm.

- El límite de detección del método fue 5 Dinasc/cm, el límite de cuantificación se estableció en 10 Dinasc/cm y el intervalo de trabajo quedó definido entre 10 y 80 Dinasc/cm.
- La incertidumbre del método expresada como porcentaje de incertidumbre expandida fue de 10,42% para muestras con tensiones entre 10 y 20 Dinasc/cm, de 11,09% para muestras con tensiones entre 20,1 y 30 Dinasc/cm, de 10,62% para muestras con tensiones entre 30,1 y 40 Dinasc/cm y de 9,96% para muestras con tensiones entre 40,1 y 80 Dinasc/cm.
- La función de respuesta del método fue lineal con ecuación $Tensión = 0,079 \times Masa\ aplicada + 2,0833$ y coeficiente de correlación $R^2 = 1$
- La exactitud del método fue de 99,58%.

4.1.3. DENSIDAD RELATIVA DE ACEITES AISLANTES POR EL MÉTODO DEL HIDRÓMETRO

- No existen interferencias conocidas para este método de análisis
- La calibración del hidrómetro de trabajo se realizó con una exactitud de 99,94%.
- La precisión de repetibilidad y reproducibilidad del método, expresada como coeficientes de variación, fue de 0,053% para muestras con densidades de 0,8515 a 0,8600; de 0,018% para muestras con densidades de 0,8601 a 0,8700; de 0,025% para muestras con densidades de 0,8701 a 0,8800 y de 0,017% para muestras con densidades de 0,8801 a 0,8958.
- El límite de detección del método fue 0,8503, el límite de cuantificación se estableció en 0,8515 y el intervalo de trabajo quedó definido entre 0,8515 y 0,8958.
- La incertidumbre del método expresada como porcentaje de incertidumbre expandida fue de 0,27% para muestras con densidades entre 0,8515 y

0,8600 y de 0,25% para muestras con densidades dentro de los otros tres intervalos de evaluación.

- La función de respuesta del método fue lineal con ecuación $Densidad\ relativa = 1,0256 \times Densidad\ del\ estándar - 0,0227$ y coeficiente de correlación $R^2 = 1$
- La exactitud del método fue de 99,77%.

4.2. RECOMENDACIONES

- Sería importante para la validación de métodos analíticos hacer una revisión exhaustiva de la información histórica de un laboratorio puesto que es una fuente que provee grandes indicios acerca del comportamiento de los equipos y de los métodos de análisis.
- En la validación de los métodos de ensayo se debe tomar en cuenta como primer paso en esta sea la correcta selección y la obtención de los materiales de referencia, patrones físicos, reactivos certificados y estándares puesto que la importación de estos productos toma largos periodos de tiempo.
- La evaluación de la selectividad del método es uno de los parámetros más que más dificultad presenta para su evaluación por lo que se debe asumir que la información bibliográfica que proviene en la mayoría de los casos del desarrollador de un método es la que se debe asumir como cierta y además se debe tomar muy en cuenta los datos históricos de los resultados de los métodos de ensayo de los que dispone el laboratorio.
- En la mayoría de las calibraciones y validaciones la influencia de la precisión de las medidas es la variable que mas aporta a la incertidumbre por lo que podría despreciarse el aporte de las demás fuentes o bien este dato es una buena aproximación a la incertidumbre total de un método o calibración.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alvarez, S., 2006, "Procedimiento PG/SERT/07 – Validación de Métodos Analíticos", Primera Edición, Ecuador.
2. American Institute Of Electrical Engineers Standards., 1940, "General principles upon which temperature limits are based in the ratings of electrical machinery and apparatus", Instituto Americano de Ingenieros Eléctricos AIEE, Estados Unidos.
3. ASTM, 1999, "D 971 – 99a (Reapproved 2004). Standard Test Method For Interfacial Tension Of Oil Against Water By The Ring Method", Estados Unidos.
4. ASTM, 2000, "D1533-00(2005). Standard test method for water in insulating liquids by coulometric Karl Fischer titration", Estados Unidos.
5. ASTM, 2001, "D3277-95(2001). Standard test method for moisture content of oil-impregnated cellulosic insulation", Estados Unidos.
6. ASTM, 2002, "D 117-02. Standard guide for sampling, test methods, and specifications for electrical insulating oils of petroleum origin", Estados Unidos.
7. ASTM, 2004, "D2225-04 Standard test methods for silicone fluids used for electrical insulation", Estados Unidos.
8. ASTM, 2005a, "D 1298-99a (Reapproved 2005) Standard test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method", Estados Unidos.
9. ASTM, 2005b, "D4652-05 Standard specification for silicone fluid used for electrical insulation", Estados Unidos.
10. ASTM, 2006, "D3487-00(2006) Standard specification for mineral insulating oil used in electrical apparatus", Estados Unidos.

11. ASTM, 2007, "D 923-07 Standard practices for sampling electrical insulating liquids", Estados Unidos.
12. Caballero, A. y Ramos F., 1988, "Química", Editorial Barquisimeto, España.
13. Cabello, J., 1985, "Control de calidad de los aceites dieléctricos durante su utilización en equipos de potencia y distribución", Universidad de Texas, Estados Unidos.
14. Carhart, H. y Chute, H., 1992, "Principios de física", Estados Unidos.
15. Carrillo, J., 2006, "Determinación de la gravedad API y la densidad por el método del hidrómetro y del picnómetro", Documento previo a la obtención del título de Ingeniero Químico, Instituto Tecnológico De Monterrey, Monterrey, México.
16. COLLAZOS, C., 2006, "Análisis de aceites aislantes en el mantenimiento de transformadores", <http://www.slideshare.net/xMorfe0x/mantenimiento-de-trafos-aceites-presentation>, (Enero, 2009).
17. ELECTRÓNICA UNICROM, 2002, "Relación de voltajes, corrientes, potencias en un transformador", http://www.unicrom.com/Tut_transformador.asp, (Febrero, 2009).
18. ENRÍQUEZ, G., 2005, "El ABC de las máquinas eléctricas. I. Transformadores", Editorial Limusa, México.
19. EURACHEM, 1998, "The fitness for purpose of analytical methods a laboratory guide to method validation and related topics", primera edición, Reino Unido.
20. EURACHEM y CITAC, 2000, "Guide CG 4 – Quantifying uncertainty in analytical measurement", segunda edición, Reino Unido - Suiza.
21. FINK, D. y BEATY, W., 1984, "Manual práctico de electricidad para ingenieros", décimo primera edición, Editorial Revertè, España.

22. FISHER SCIENTIFIC, 2004, "Instructions for Fisher surface tensiometer", Estados Unidos.
23. GALLO, E., 2005, "Diagnóstico y mantenimiento de transformadores en campo", primera edición, ACIEM, Colombia.
24. HIMMELBLAU, D., 2000, "Principios y cálculos básicos de la Ingeniería Química", cuarta edición, Editorial Continental S.A., México.
25. INEN, 2006, "Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN – ISO/IEC 17025:2006 – Requisitos generales para la competencia de laboratorios de calibración y ensayo", primera edición, Ecuador.
26. Instituto Tecnológico de Massachussets (MIT), 1981, "Circuitos magnéticos y transformadores", Editorial Revertè, Argentina.
27. MARTINEZ, R., 2009, "Fotografía de un transformador monofásico", www.naulec.com, (Febrero, 2009).
28. MEDINA, S., 2006, "Mantenimiento predictivo de transformadores de potencia según la técnica de mantenimiento centrado en la confiabilidad", Documento previo a la obtención del título de Ingeniero Eléctrico, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
29. METTLER TOLEDO, 2004, "Manual de instrucciones par el Coulómetro Karl Fischer DL32", Suiza.
30. METTLER TOLEDO. 2009, "Fundamentals Of The Coulometric Karl Fischer Titration With Selected Applications", Suiza.
31. Organismo De Acreditación Ecuatoriano (OAE), 2005, "Guía para la expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones", Ecuador.
32. Organismo De Acreditación Ecuatoriano (OAE). 2006, "Criterios generales para la acreditación de laboratorios de ensayos y calibración según norma NTE INEN – ISO/IEC 17025:2005", tercera edición, Ecuador.

33. PERRY, R., GREEN, D., y MALONEY, J., 1999, "Manual del Ingeniero Químico de Perry", sexta edición, 2, McGraw - Hill, Estados Unidos.
34. PÉREZ, P., 2001, "Transformadores de distribución: teoría, cálculo, construcción y pruebas", segunda edición, Editorial Revertè, México.
35. SCHOLZ, E. y VERLAG, S., 1984, "Determinación de agua por valoración coulométrica de Karl Fischer", Alemania.
36. SERTINLAB S.A., 2004, "Libro de registro de datos de análisis de aceites aislantes", Ecuador.
37. VERHOFF, J. y KOK, W., 1978, "Mechanism and reaction rate of the Karl Fischer titration reaction. Part III. Rotating ring disk electrode measurement comparison with the aqueous system", Journal of Electroanal Chemistry, 93 (3), 17.

ANEXO A

Datos y tratamiento estadístico de las muestras analizadas para evaluar la precisión del método: Análisis de Contenido de Agua por Titulación Coulométrica de Karl Fischer.

Para este análisis se evaluaron seis muestras de aceite de las cuales se obtuvieron los datos de contenido de agua en ppm que se muestran en la tabla A.1.

Tabla A.1. Lecturas de contenido de agua de las muestras seleccionadas para la evaluación de la precisión del método de análisis de contenido de agua por titulación coulométrica.

Muestra	Análisis \ Día		1	2	3
	1	2			
368-07	1		52,03	57,47	-
	2		52,60	56,85	-
	3		55,27	55,43	-
	4		49,31	57,52	-
689-07	1		160,07	178,44	168,65
	2		174,56	172,07	161,17
	3		177,94	191,61	185,75
856-07	1		29,99	32,42	28,70
	2		28,82	33,50	31,01
	3		32,87	34,10	31,90
863-07	1		31,92	35,60	30,23
	2		31,96	33,50	29,66
	3		31,24	33,20	29,67
873-07	1		9,00	11,10	-
	2		8,58	8,28	-
	3		11,72	8,38	-
921-07	1		31,01	31,20	27,79
	2		30,31	32,63	28,08
	3		31,21	30,42	25,45

De estos datos se realizó a continuación el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos. Para esto se empleó la evaluación de ANOVAS, descrita en detalle en el numeral 2.2.4.3 de este documento.

Se obtuvieron una vez realizado el tratamiento estadístico de los datos de las muestras los resultados de grados de libertad, sumas de diferencias cuadráticas y diferencias cuadráticas medias. Estos datos se muestran a continuación en la tabla A.2.

Tabla A.2. Resultados del análisis de ANOVA para las muestras evaluadas para la precisión del método de contenido de agua por titulación coulométrica

Muestra	Origen de la varianza	Grados de Libertad	SDC	DCM
368-07	Entre grupos	1	21,56	21,56
	Dentro del grupo	6	24,97	4,16
	Total	7	46,53	6,65
689-07	Entre grupos	2	176,35	88,17
	Dentro del grupo	6	696,37	116,06
	Total	8	872,71	109,09
856-07	Entre grupos	2	15,59	7,79
	Dentro del grupo	6	15,59	2,60
	Total	8	31,18	3,90
863-07	Entre grupos	2	27,20	13,60
	Dentro del grupo	6	3,96	0,66
	Total	8	31,16	3,89
873-07	Entre grupos	1	0,44	0,44
	Dentro del grupo	4	10,93	2,73
	Total	5	11,37	2,27
921-07	Entre grupos	2	32,87	16,43
	Dentro del grupo	6	7,12	1,19
	Total	8	39,99	5,00

ANEXO B

Datos y tratamiento estadístico de las muestras analizadas para evaluar la precisión del método Análisis de Tensión Interfacial entre Aceite Aislante y Agua por el método del anillo

Para la evaluación de la precisión del método se determinaron las tensiones interfaciales de cuatro muestras realizando varias repeticiones por día y se realizaron análisis en tres días diferentes, las tensiones obtenidas se muestran en la tabla B.1.

Tabla B.1. Lecturas de contenido de agua de las muestras seleccionadas para la evaluación de la precisión del método de tensión interfacial.

Muestra	Análisis	Día		
		1	2	3
1244-08	1	18,60	18,00	18,90
	2	18,00	18,70	18,00
	3	17,80	16,70	18,50
1490-08	1	27,00	27,90	27,60
	2	28,00	26,00	24,90
	3	27,30	27,70	27,70
1492-08	1	31,30	32,00	31,90
	2	31,90	30,00	28,70
	3	32,50	31,00	31,70
2800-08	1	44,90	44,00	44,50
	2	45,90	42,30	44,00
	3	44,90	43,40	44,30
	4	45,70	41,80	45,30

De estos datos se realizó a continuación el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos mediante la evaluación de ANOVAS, y se obtuvieron una vez realizado el tratamiento estadístico de los datos de las muestras los resultados de grados de libertad, sumas de diferencias cuadráticas y diferencias cuadráticas medias que se muestran a continuación en la tabla B.2.

Tabla B.2. Resultados del análisis de ANOVA para las muestras evaluadas para la precisión del método de tensión interfacial entre aceite aislante y agua por el método del anillo

Muestra	Origen de la varianza	Grados de Libertad	SDC	DCM
1244-08	Entre grupos	2	0,67	0,33
	Dentro del grupo	6	2,81	0,47
	Total	8	3,48	0,43
1490-08	Entre grupos	2	0,76	0,38
	Dentro del grupo	6	7,75	1,29
	Total	8	8,52	1,06
1492-08	Entre grupos	2	2,15	1,07
	Dentro del grupo	6	9,15	1,52
	Total	8	11,30	1,41
2800-08	Entre grupos	2	12,71	6,35
	Dentro del grupo	9	4,79	0,53
	Total	11	17,49	1,59

ANEXO C

Datos y tratamiento estadístico de las muestras analizadas para evaluar la precisión del método Análisis de Densidad Relativa de Aceites Aislantes por el método del hidrómetro

Para realizar el análisis de la precisión del método se realizaron las mediciones de densidad relativa a cuatro muestras cuyos resultados se muestran a continuación en la tabla C.1.

Tabla C.1. Lecturas de contenido de agua de las muestras seleccionadas para la evaluación de la precisión del método de densidad relativa por el método del hidrómetro.

Muestra	Análisis \ Día		1	2	3
	1	2			
3084-09	1	2	0,8525	0,8535	0,8525
	2	3	0,8525	0,8530	0,8525
	3	4	0,8520	0,8525	0,8535
	4	1	0,8520	0,8525	0,8530
3092-09	1	2	0,8690	0,8690	0,8695
	2	3	0,8690	0,8695	0,8695
	3	4	0,8690	0,8695	0,8695
	4	1	0,9690	0,8695	0,8695
3088-09	1	2	0,8790	0,8785	0,8785
	2	3	0,8790	0,8790	0,8790
	3	4	0,8790	0,8785	0,8790
	4	1	0,8790	0,8785	0,8790
3155-09	1	2	0,8900	0,8890	0,8890
	2	3	0,8905	0,8890	0,8890
	3	4	0,8900	0,8890	0,8890
	4	1	0,8900	0,8890	0,8890

De estos datos se realizó el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos con la evaluación de ANOVAS y se obtuvieron los resultados de grados de libertad, sumas de diferencias cuadráticas y diferencias cuadráticas medias. Estos datos se muestran a continuación en la tabla C.2.

Tabla C.2. Resultados del análisis de ANOVA para las muestras evaluadas para la precisión del método de densidad relativa de aceites aislantes por el método del hidrómetro

Muestra	Origen de la varianza	Grados de Libertad	SDC	DCM
3084-09	Entre grupos	3	7,81E-07	2,60E-07
	Dentro del grupo	8	1,63E-06	2,03E-07
	Total	11	2,41E-06	2,19E-07
3092-09	Entre grupos	3	4,06E-07	1,35E-07
	Dentro del grupo	8	1,88E-07	2,34E-08
	Total	11	5,94E-07	5,40E-08
3088-09	Entre grupos	3	2,19E-07	7,29E-08
	Dentro del grupo	8	3,75E-07	4,69E-08
	Total	11	5,94E-07	5,40E-08
3155-09	Entre grupos	3	2,53E-06	8,44E-07
	Dentro del grupo	8	1,87E-07	2,34E-08
	Total	11	2,72E-06	2,49E-07