

Análisis de hidrocarburos naftalénicos totales en combustibles de aviación mediante espectroscopia UV-Vis

Optimización de la exactitud fotométrica y simplificación del procesamiento de datos con el espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500



Autor

Yasurika Heenatigala
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

En este estudio se analiza la aplicación de la espectroscopia UV-Vis como método eficaz y sencillo para el análisis cualitativo y cuantitativo de hidrocarburos naftalénicos en combustibles de aviación. Mediante el espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 y el software Agilent Cary UV Workstation, se desarrolló un sencillo flujo de trabajo para determinar la concentración total de naftalenos en tres muestras de combustible Jet A-1. Se presentan datos excelentes sobre la precisión del método, lo que confirma el potencial de esta técnica para evaluar la calidad, las propiedades de combustión y el posible impacto medioambiental de los combustibles.

Introducción

La espectroscopia UV-Vis se puede utilizar para proporcionar un análisis cualitativo sencillo y rápido del rendimiento de los motores de aviación mediante la determinación de la concentración de hidrocarburos componentes en muestras de combustible para turbinas.

Un método para evaluar el rendimiento de los motores de aviación consiste en caracterizar la combustión del combustible. El naftaleno, un hidrocarburo que consiste en dos anillos aromáticos y clasificado como hidrocarburo aromático policíclico¹, se utiliza habitualmente como aditivo para combustible en el queroseno. En los combustibles para aviones también pueden encontrarse concentraciones bajas de acenafteno y derivados alquilados de estos hidrocarburos. Aunque estos naftalenos constituyen solo un pequeño porcentaje del volumen de una muestra de combustible, contribuyen de manera desproporcionada a la cantidad de partículas en los gases de escape de los motores.² También contribuyen al hollín, el humo y la radiación térmica a consecuencia de una combustión incompleta.³ Dado que estas propiedades de combustión indican una menor eficiencia del combustible y un mayor riesgo de emisiones contaminantes⁴, es esencial calcular la concentración total de hidrocarburos naftalénicos en el combustible de aviación.

Mediante mediciones cualitativas de la absorbancia y cálculos cuantitativos, se puede determinar la concentración total de naftaleno en una muestra de combustible de aviación mediante espectroscopia UV-Vis. Esta nota de aplicación muestra las ventajas del espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 y el software Agilent Cary UV Workstation v1.6 para determinar la concentración total de hidrocarburos naftalénicos en tres muestras de combustible Jet A-1.

Experimento

Preparación de muestras

Control de disolvente: Isooctano de calidad espectroscópica (2,2,4-trimetilpentano, Sigma-Aldrich, número de referencia 1047182500, número de CAS 540-84-1). Se transfirieron tres mililitros de isooctano a una cubeta de cuarzo estándar de 3,5 ml y 10 mm de recorrido óptico (Agilent Technologies, número de referencia 5061-3387). Se prepararon tres controles de disolvente y se utilizaron como blanco para las muestras.

Muestras 1 a 3: Se pipetearon alícuotas de 0,075 ml de tres muestras de combustible Jet A-1 (adquirido localmente) en matraces aforados de 100 ml limpios, secos y tarados. Se registró la masa de cada muestra con un margen de error de 0,0001 g (64,1, 63,4 y 65,5 mg, respectivamente), se enrasó con isooctano de calidad espectroscópica, se tapó y se mezcló bien. A continuación, se transfirieron tres mililitros de la solución a una cubeta de cuarzo de 10 mm, lista para su análisis.

Instrumentos

Una vez preparadas las celdas de control de disolvente y las muestras, se midió la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell (Figura 1) aplicando los parámetros indicados en la Tabla 1. El módulo Multicell permite al usuario analizar hasta siete muestras y una referencia simultáneamente. En este experimento, se analizaron las tres muestras de combustible juntas y se adquirieron los espectros de absorbancia en un gráfico. A continuación, se compararon los valores de absorbancia de las muestras con el isooctano de grado espectroscópico (control de disolvente) a 285 nm.



Figura 1. El espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell.

Tabla 1. Parámetros de recogida de datos con el espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell.

Parámetro	Valor
Rango espectral	de 240 a 350 nm
Tiempo promedio de la señal	0,1 s
Intervalo de datos	1 nm
Ancho de banda espectral	1 nm

Resultados y comentarios

Análisis cualitativo y cuantitativo de muestras

El software Cary UV Workstation v1.6 incluye funciones que ayudan a los usuarios a producir y analizar resultados en un único programa, lo que simplifica el análisis. Tanto los parámetros operativos como los métodos de cálculo se configuraron utilizando un nuevo lote dentro del programa de aplicación de Barrido. Los usuarios pueden elegir entre adquirir la absorbancia en un intervalo de longitudes de onda o en una o varias longitudes de onda específicas. En este estudio, se hizo un barrido de la región de longitudes de onda de 240 a 350 nm para poder analizar la forma del espectro de absorbancia.

Para evaluar la concentración total de naftaleno presente en las muestras de combustible de aviación, se introdujeron tres cálculos en la función «análisis de fin de secuencia», tal y como se muestra en la Figura 2.

Se utilizó el análisis 1 para calcular el porcentaje en volumen (volumen %) de naftalenos en las muestras, utilizando el porcentaje en masa (masa %) y los valores de densidad relativa de los naftalenos (1) y el combustible (0,8).⁵

El análisis 2 se utilizó para calcular el porcentaje en masa (masa %) de naftalenos en las muestras de combustible de aviación utilizando el valor de absorbancia a 285 nm (A), la masa de muestra correspondiente en gramos (W) y dos constantes, 0,10 (K) y la absorbancia promedio de los naftalenos C_{10} a C_{13} a 285 nm, 33,7 l/g·cm.³ Se añadió el peso a la configuración del análisis secuencial, utilizando la función de parámetros personalizables, que permite al usuario seleccionar la variable y la unidad (Figura 2).

Se utilizó el análisis 3 para hallar la absorbancia (Abs) a 285 nm, utilizando la ecuación «valor a (285)».

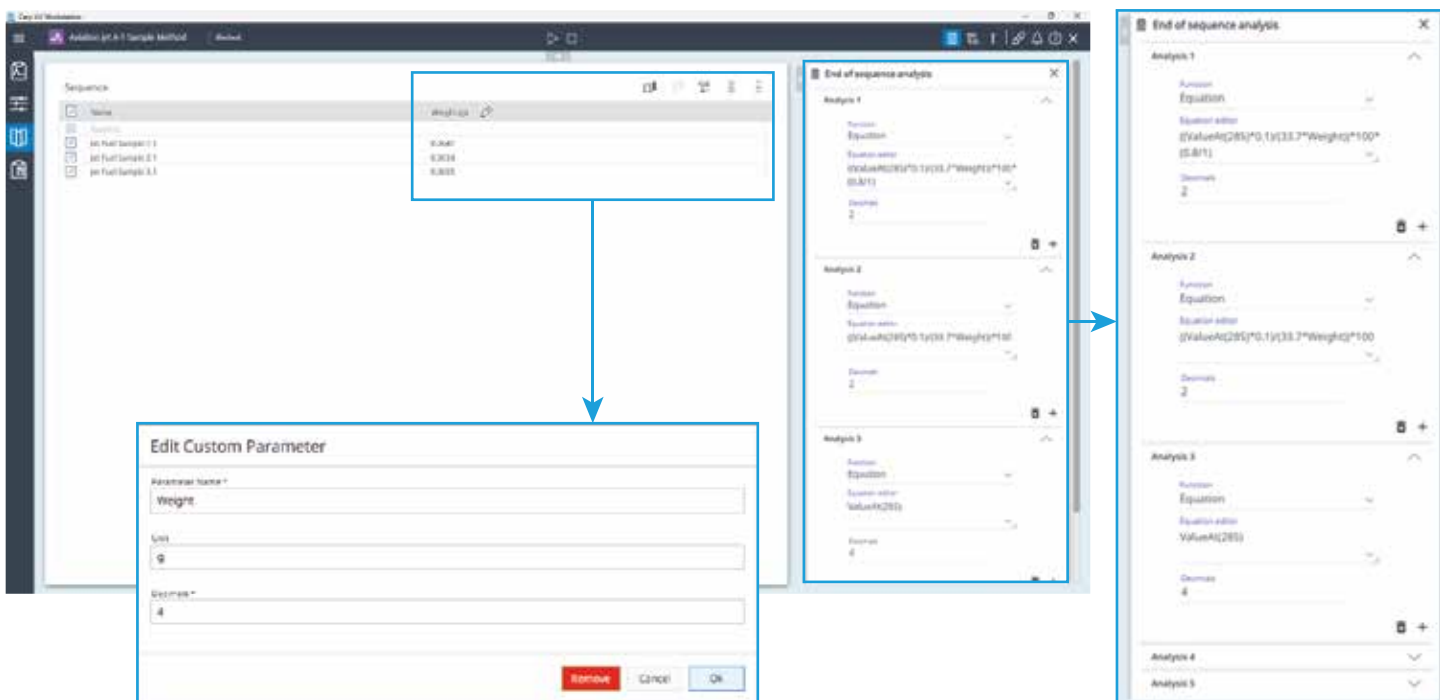


Figura 2. La página de configuración de secuencias en el software Agilent Cary UV Workstation v1.6 permite a los usuarios crear los métodos de prueba y cálculo. Se añadió el peso de la muestra como parámetro personalizado (parte inferior) y se introdujeron tres cálculos (derecha) en la sección de análisis de fin de secuencia de la página.

Una vez completado el análisis de las muestras, el software Cary UV Workstation v1.6 generó un gráfico (cuya escala se podía aumentar) de la región de longitudes de onda especificada, como se muestra en la Figura 3. Los tres cálculos del análisis de fin de secuencia arrojaron tablas de valores fáciles de leer. Se establecieron cuatro decimales para los valores de absorbancia y dos para el porcentaje en masa y el porcentaje en volumen. A continuación, se indicó el porcentaje en volumen de hidrocarburos naftalénicos en cada muestra de combustible de aviación, redondeado al 0,01 % más cercano, tal y como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje en volumen de naftalenos en cada muestra de combustible de aviación, expresado con dos decimales.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Porcentaje en volumen de naftaleno en una muestra de combustible de aviación	1,00	1,08	1,36

El software Cary UV Workstation v1.6 determinó el porcentaje en volumen de naftalenos en las muestras de combustible de aviación sin necesidad de realizar cálculos fuera de línea (alejado del proceso) ni exportar los datos a otro programa. Tanto los parámetros de recogida de datos como el método de análisis de datos se guardaron como método de prueba para agilizar la configuración de futuros experimentos. La creación de un método de prueba para el análisis de naftalenos elimina la necesidad de volver a introducir los ajustes del análisis, lo que permite un flujo de trabajo más rápido y eficiente y permite a los usuarios centrarse en su análisis en lugar de en la configuración del método.

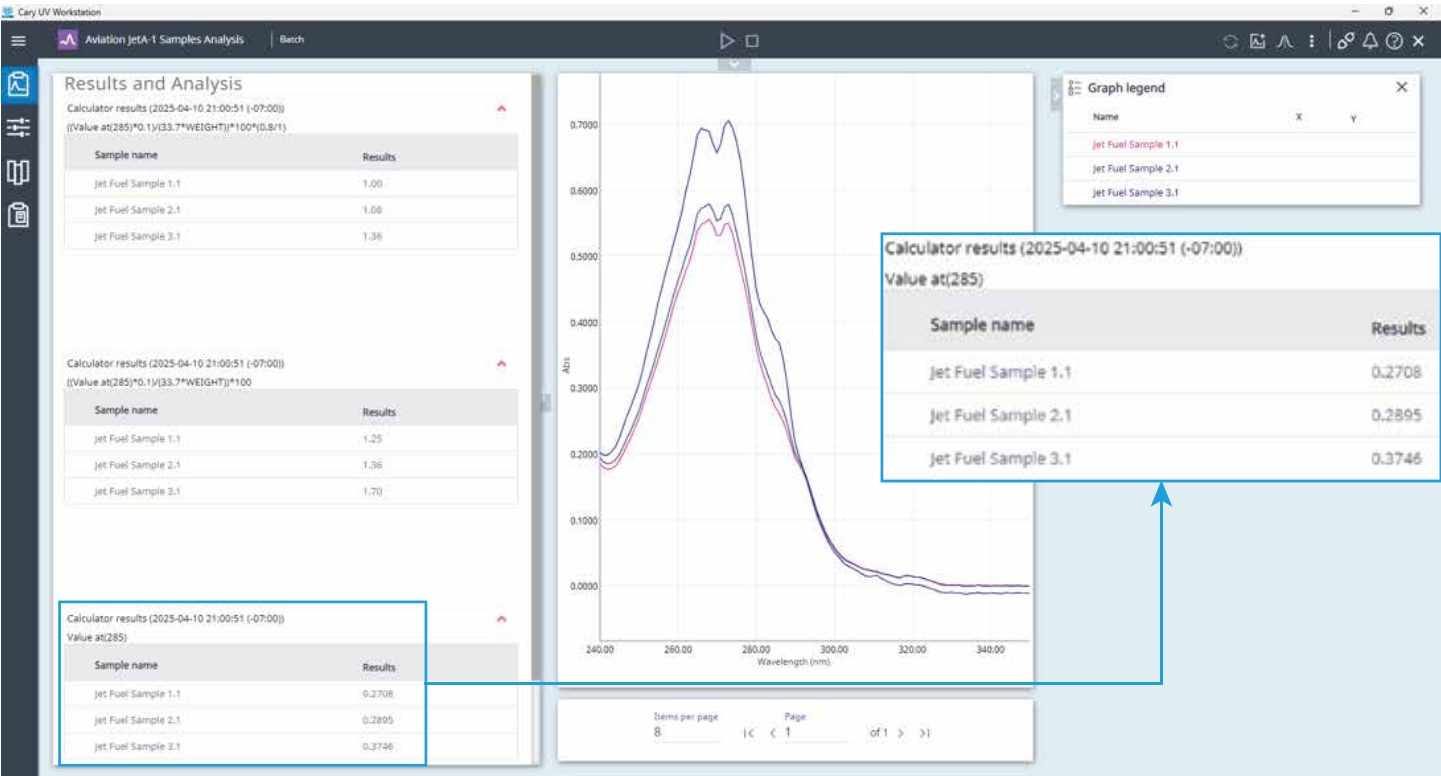


Figura 3. El software Agilent Cary UV Workstation v1.6 proporciona los datos en un sencillo formato de tabla de valores, lo que permite a los usuarios realizar análisis cuantitativos relevantes tras el análisis.

Elaboración del informe

El software Cary UV Workstation v1.6 combina los resultados cualitativos y cuantitativos en un único informe. Como se muestra en la Figura 4, el informe de este estudio se personalizó para incluir contenido como cálculos de datos con tabla de valores, un gráfico a escala para mostrar la región de 285 nm, además de otras opciones. Las preferencias de contenido del informe también se pueden guardar como parte del método de prueba. A continuación, se generó el informe de las tres muestras de combustible de aviación en formato PDF.

Precisión del método

La precisión del método UV-Vis Cary 3500 se evaluó mediante ensayos de repetibilidad y reproducibilidad.

Repetibilidad: Para evaluar la repetibilidad, se realizaron 20 mediciones sucesivas en cada muestra en condiciones de funcionamiento constantes. Como se muestra en la Tabla 3, los bajos valores de desviación estándar calculados para las respectivas mediciones destacan la concordancia de las lecturas de absorbancia. Este nivel de estabilidad es importante para la exactitud fotométrica.

Tabla 3. Promedio y variación de 20 mediciones de absorbancia de cada muestra de combustible de aviación.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Promedio de absorbancia a 285 nm (Abs)	0,2691	0,2933	0,3748
Desviación estándar (Abs)	0,0004	0,0004	0,0005

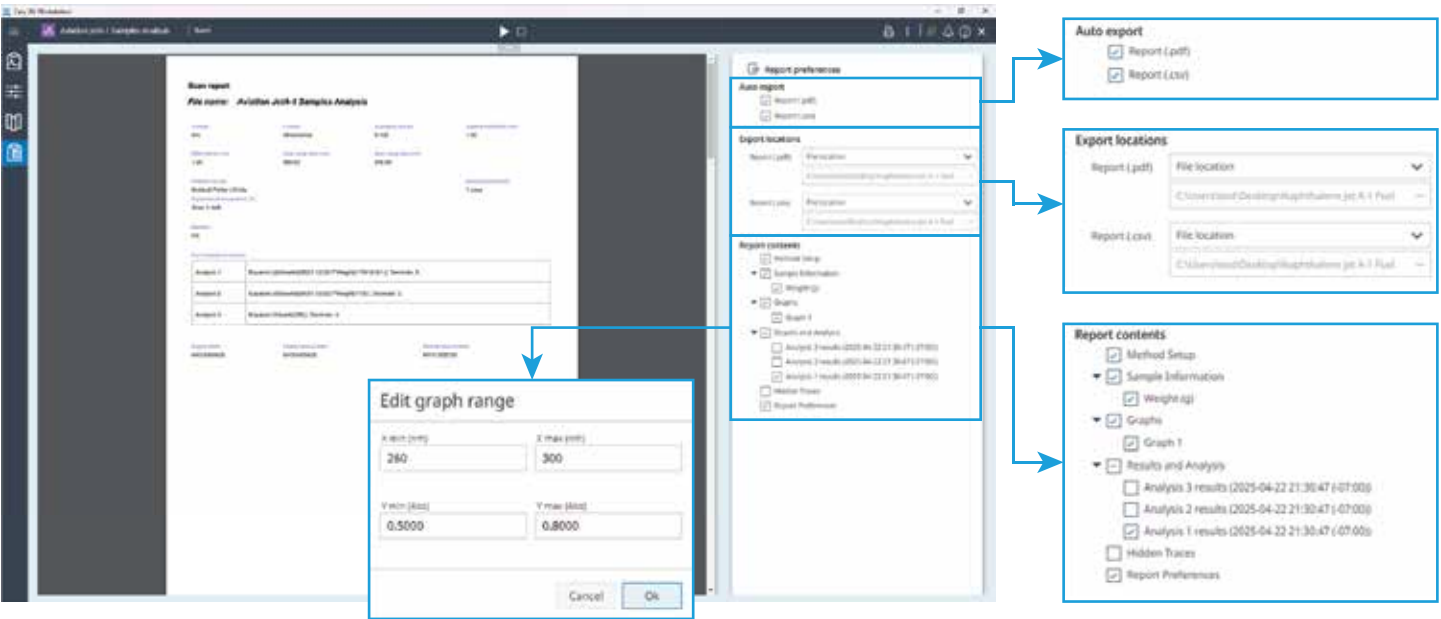
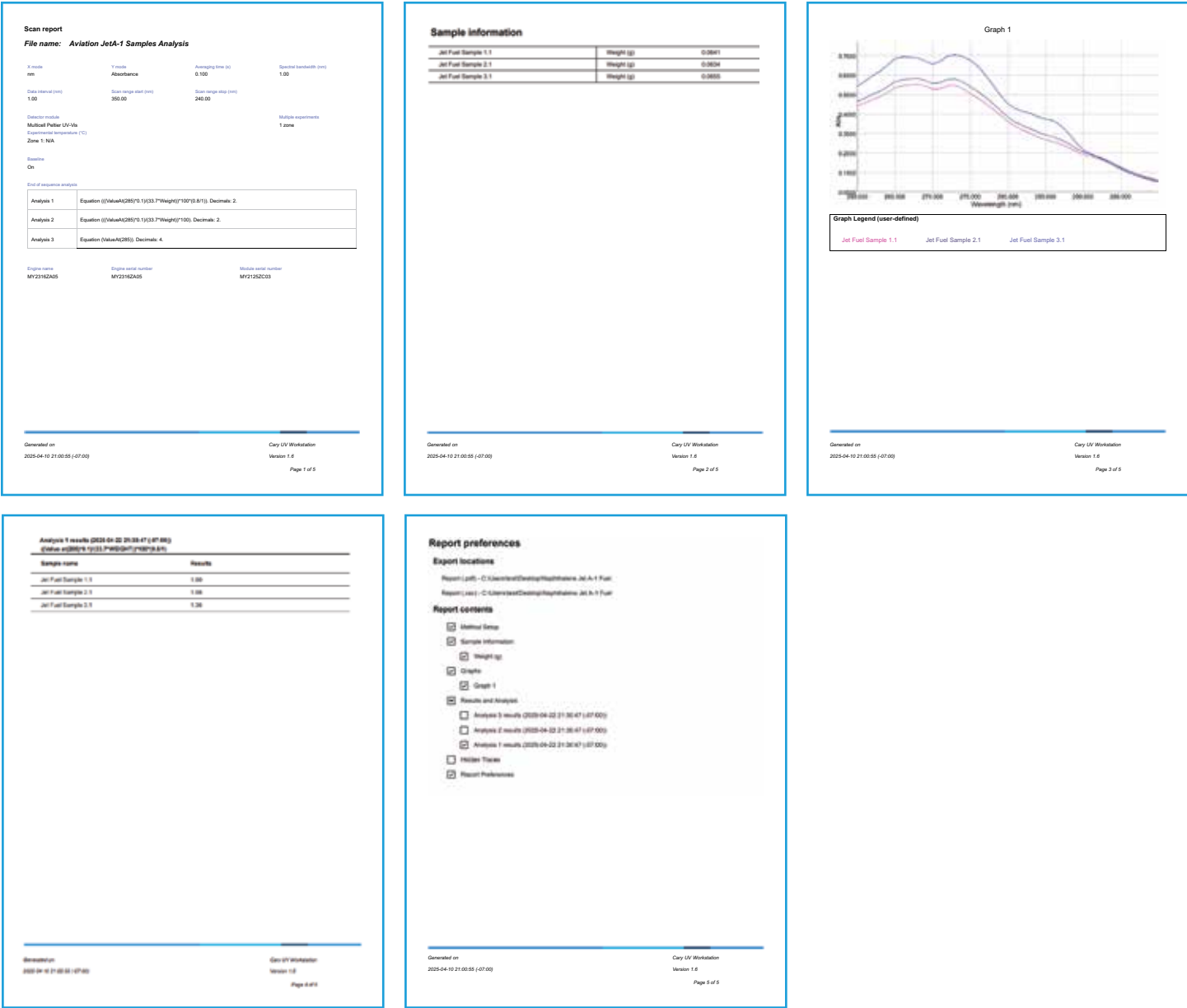


Figura 4. El software Agilent Cary UV Workstation v1.6 permite a los usuarios exportar automáticamente informes en formatos PDF o CSV al final de la adquisición de secuencias. Los usuarios pueden definir una ubicación de exportación personalizada para estos informes, personalizar el contenido del informe seleccionando o deseleccionando elementos específicos según sus preferencias y aumentar la escala de los gráficos para resaltar la región de interés.



Se calculó un margen de aceptación basado en el porcentaje en volumen promedio de naftaleno determinado en la muestra de combustible de aviación correspondiente en las 20 determinaciones realizadas en condiciones constantes.³ Como se muestra en la Tabla 4, los valores de aceptación de las muestras se calcularon como $\pm 0,18\%$ para la muestra 1, $\pm 0,19\%$ para la muestra 2 y $\pm 0,21\%$ para la muestra 3. También se calculó la variación (desviación estándar) en porcentaje en volumen de naftaleno en todas las determinaciones de cada muestra, con el fin de evaluar cómo se desviaban las medidas individuales con respecto a la media.

El espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell proporcionó mediciones concordantes y repetibles, como lo demuestran los valores de variación calculados de $\pm 1,42 \times 10^{-3}\%$ para la muestra 1, $\pm 1,61 \times 10^{-3}\%$ para la muestra 2 y $\pm 1,96 \times 10^{-3}\%$ para la muestra 3. Como se muestra en la Tabla 4, la variación observada en el porcentaje en volumen de naftaleno para cada muestra se encontraba dentro del margen de repetibilidad aceptado, lo que confirma la capacidad del instrumento para realizar mediciones precisas. Tabla 5. Promedio y variación de 20 mediciones de absorbancia de cada muestra de combustible de aviación, realizadas por un segundo operador.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Promedio (porcentaje en volumen de naftaleno)	1,00	1,10	1,36
Criterios de repetibilidad (%)	$\pm 0,18$	$\pm 0,19$	$\pm 0,21$
Desviación estándar (porcentaje en volumen de naftaleno)	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-3}$	$1,96 \times 10^{-3}$

Reproducibilidad: Para garantizar la precisión y la concordancia en las mediciones de absorbancia entre instrumentos, se utilizó un segundo espectrofotómetro Agilent Cary 3500 y se realizaron otras 20 mediciones sucesivas con los mismos tres materiales para analizar. La pequeña desviación estándar de los resultados obtenidos en el análisis de muestras independientes y separadas demostró la excelente reproducibilidad del método y los instrumentos (Tabla 5).

Tabla 5. Promedio y variación de 20 mediciones de absorbancia de cada muestra de combustible de aviación, realizadas por un segundo operador.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Promedio de absorbancia a 285 nm (Abs)	0,2715	0,2916	0,3755
Desviación estándar (Abs)	0,0002	0,0003	0,0002

Se calculó un margen de aceptación para la reproducibilidad basándose en la variación de las mediciones entre operadores.³ El porcentaje en volumen promedio de naftaleno se calculó utilizando el segundo espectrofotómetro UV-Vis Cary 3500 Multicell, y los valores de aceptación para las muestras se calcularon como $\pm 0,24\%$ para la muestra 1, $\pm 0,26\%$ para la muestra 2 y $\pm 0,29\%$ para la muestra 3 (Tabla 6). Al comparar la variación en los resultados obtenidos por diferentes operadores, se pudo establecer la precisión de las mediciones entre los distintos instrumentos.

Tabla 6. Resultados del ensayo de reproducibilidad de las mediciones de tres muestras de combustible de aviación realizadas por un segundo operador, n = 20.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Promedio (porcentaje en volumen de naftaleno)	1,01	1,09	1,36
Criterios de reproducibilidad (%)	$\pm 0,24$	$\pm 0,26$	$\pm 0,29$
Desviación estándar (porcentaje en volumen de naftaleno)	$7,73 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-3}$	$8,10 \times 10^{-4}$

Los valores de variación (desviación estándar) para las mediciones de $\pm 7,73 \times 10^{-4}\%$ para la muestra 1, $\pm 1,18 \times 10^{-3}\%$ para la muestra 2 y $\pm 8,10 \times 10^{-4}\%$ para la muestra 3 se encontraban dentro del margen de reproducibilidad aceptado.

Como se muestra en el resumen proporcionado en la Tabla 7, los valores de absorbancia y el porcentaje en volumen calculado de naftaleno de las muestras fueron significativamente similares entre los dos instrumentos, lo que demuestra la concordancia de los resultados obtenidos con el método. Además, las diferencias en las desviaciones estándar entre los instrumentos indicaron un bajo grado de variación debida a los cambios de operador. Las desviaciones estándar calculadas ilustraron la capacidad de los instrumentos para proporcionar mediciones de absorbancia repetibles, reproducibles y fiables en múltiples determinaciones.

Tabla 7. Comparación de la variación de la absorbancia y el porcentaje en volumen de naftaleno para las mismas tres muestras de combustible de aviación analizadas con dos instrumentos.

		Instrumento 1	Instrumento 2
Absorbancia a 285 nm	Muestra 1	$0,2691 \pm 0,0004$ Abs	$0,2715 \pm 0,0002$ Abs
	Muestra 2	$0,2933 \pm 0,0004$ Abs	$0,2916 \pm 0,0003$ Abs
	Muestra 3	$0,3748 \pm 0,0005$ Abs	$0,3755 \pm 0,0002$ Abs
Naftaleno, volumen %	Muestra 1	$1,00 \pm 1,42 \times 10^{-3}\%$	$1,01 \pm 7,73 \times 10^{-4}\%$
	Muestra 2	$1,10 \pm 1,61 \times 10^{-3}\%$	$1,09 \pm 1,18 \times 10^{-3}\%$
	Muestra 3	$1,36 \pm 1,96 \times 10^{-3}\%$	$1,36 \pm 8,10 \times 10^{-4}\%$

Conclusión

El espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicell y el software Agilent Cary UV Workstation v1.6 permitieron realizar un análisis eficiente y sencillo de la concentración total de hidrocarburos naftalénicos en combustibles para turbinas de reacción. La fiabilidad del Cary 3500 quedó demostrada gracias a sus mediciones de absorbancia precisas y repetibles.

La recuperación de métodos guardados y el uso de cálculos automáticos en secuencia en el software agilizaron la recogida y el análisis de datos, eliminando la necesidad de introducir datos manualmente, realizar cálculos fuera de línea o utilizar software externo. Además, la funcionalidad de informes integrados del software garantizó una unificación eficiente de los resultados y facilitó la revisión de la información.

El espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 3500 Multicelda equipado con el software Cary UV Workstation v1.6 proporciona una metodología rápida, fiable, robusta y fácil de usar para la evaluación de la calidad de combustibles.

Referencias

1. Mckee, R. H.; Adenuga, M. D.; Carrillo, J.-C. Characterization of the Toxicological Hazards of Hydrocarbon Solvents. *Critical Reviews in Toxicology* **2015**, 45(4), 273–365. doi:10.3109/10408444.2015.1016216
2. Batterman, S.; Chin, J.-Y.; Jia, C.; Godwin, C.; Parker, E.; Robins, T.; Max, P.; Lewis, T. Sources, Concentrations and Risks of Naphthalene in Indoor and Outdoor Air. *Indoor Air* **2012**, 22(4), 266–278. doi:10.1111/j.1600-0668.2011.00760.x
3. ASTM International. ASTM D1840-24 (2024) Standard Test Method for Naphthalene Hydrocarbons in Aviation Turbine Fuels by Ultraviolet Spectrophotometry. ASTM Volume 05.01: Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants (I): C1234–D4176. doi:10.1520/D1840-24
4. Yeh, C.-K.; Tzu, F.-M.; Chen, P.-Y.; Shen, H.-C.; Yuan, C.-S.; Lin, C.; Pu, H.-P.; Ngo, H.-H.; Bui, X.-T. Emission Characteristics of Naphthalene from Ship Exhausts Under Global Sulfur Cap. *Science of The Total Environment* **2023**, 902. doi:10.1016/j.scitotenv.2023.166172
5. BP Australia. (2024). Jet A-1 Safety Data Sheet. Retrieved from [https://airbpmsds.bp.com/ussds/amersdsf.nsf/AllFiles_AIR_BP_FUELS/B53D844EC4BB273780258ACF00588ADF/\\$File/3075780.pdf](https://airbpmsds.bp.com/ussds/amersdsf.nsf/AllFiles_AIR_BP_FUELS/B53D844EC4BB273780258ACF00588ADF/$File/3075780.pdf)