

Certificación de un Material de Referencia de Azufre para la Industria de Combustibles Derivados de Petróleo

Edith Zapata Campos, Raúl Herrera Basurto

Centro Nacional de Metrología
km 4,5 Carretera a Los Cués, 76246, Querétaro, México.
mzapata@cenam.mx

RESUMEN

Siguiendo la NMX-CH-164-IMNC-2006 y la ISO Guide 35:2006, el presente documento detalla la secuencia de pasos para la certificación de un material de referencia de azufre en aceite mineral. Este tipo de materiales sirve para la caracterización de combustibles tales como gasolina, diesel y keroseno, mediante la técnica de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Es muy importante la confianza de este material como referencia, sobretodo en el proceso de refinación de estos combustibles, ya que determina el producto final; la cantidad real de azufre, que va a la atmósfera. Todos los pasos desde la planeación, hasta la asignación del valor y la incertidumbre del material están dados por una serie extensa de mediciones que en este documento se encuentran resumidas.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de mejorar la calidad del aire obliga a productores de combustibles de todo el mundo a realizar procesos de refinación más eficientes. Desde hace algún tiempo se erradicó el plomo en la gasolina y diesel pero ahora el contaminante a vencer es el azufre.

La necesidad de medir concentraciones de azufre con exactitud requiere de materiales de referencia certificados (MRC) confiables y que establezcan una trazabilidad en sus valores certificados.

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) es una tecnología que ofrece sencillez y rapidez de medición y a bajo costo. Y comparado otros equipos costosos, ofrece una nueva opción de medición para este tipo de análisis [1]. Tomando además en cuenta que la industria petrolera utiliza los métodos de análisis ASTM D 4294-02 [2] y la ASTM D 2622- 98 [3].

El material aquí descrito, es de tipo sintético, y fue elaborado a través de sustancias conocidas; adición de azufre en aceite mineral, siguiendo la NMX-CH-164-IMNC-2006[4] y la guía ISO 35 [5],

2. ETAPAS PARA LA CERTIFICACIÓN DEL MR

2.1. Planeación

Mediante un estudio de factibilidad se consideró si la producción sería satisfactoria técnicamente, económicamente y de impacto para la industria

nacional. Así, se planeó un lote de 150 ampollitas de 10 mL cada una.

2.2. Preparación del MR

Selección de la materia prima y su caracterización. Para la aportación de azufre en el material, se utilizó butil sulfuro ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}$), de la marca ALDRICH con CAS 544-40-1. El contenido de azufre fue obtenido utilizando Cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG/MS). El valor resultante de azufre en el butil sulfuro fue de 21,83 % masa.

El aceite mineral fue adquirido comercialmente de la marca CONOSTAN y ofrecía un informe de análisis que detallaba que el total de los contaminantes en el aceite no excede a 20 $\mu\text{g/g}$.

Preparación de la disolución. Se realizó una preparación gravimétrica utilizando un matraz de dos litros, colocando el aceite primero (matriz) y después adicionando el azufre (analito) en forma de butil sulfuro. Posteriormente se realiza una homogeización de la solución agitando por un mínimo de 5 h con la ayuda de una barra magnética recubierta con teflón.

Envasado. La disolución se coloca en una bureta con una chaqueta de enfriamiento conectado a un recirculador de enfriamiento a una temperatura de 4 °C. Las ampollitas se enfrían previamente con hielo seco y después de llenadas, se introduce un gas inerte, posteriormente son selladas.

Secuencia de llenado. Es importante identificar la secuencia de llenado por si después es necesario

determinar si existe algún indicio de heterogeneidad por este proceso.

Estabilidad. Se tomaron ocho ampollitas y se sometieron a varias pruebas para demostrar su estabilidad en condiciones de almacenamiento y condiciones de transporte, en forma extrema en cuanto a calor, luz y tiempo.

2.3 Caracterización

2.3.1. Análisis de Homogeneidad

Se utilizó Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, por ser la técnica principal con la cual se realizan este tipo de mediciones además de mostrar una buena repetibilidad.

Muestreo. Se tomaron 10 ampollitas mediante un muestreo aleatorio estratificado.

Debido a la cantidad pequeña de material en cada ampollita no fue posible realizar un análisis de varianza ANOVA que permitiera determinar la homogeneidad *dentro* de cada ampollita, determinándose únicamente la homogeneidad *entre* ampollitas

Considerando que en una muestra líquida la posibilidad de heterogeneidad podría producirse al evaporarse la muestra durante el llenado, en este caso el estudio de homogeneidad se diseñó para detectar alguna tendencia. Por lo que se plantea la hipótesis nula de que la pendiente de la variable de la respuesta como función de la secuencia de llenado es cero [6].

La secuencia de la medición fue tomando las muestras en forma aleatoria para evitar que un problema instrumental se confunda con un problema del material. La medición fue hecha en un solo día.

En intervalos del proceso de medición de las muestras, se midió al mismo tiempo un material de referencia de control para determinar la existencia de algún tipo de deriva instrumental. En caso de existir la deriva instrumental, se realizan correcciones mediante la norma ASTM E826 [7].

En la Fig. 1 se puede observar que no se presentó tendencia por la secuencia de llenado

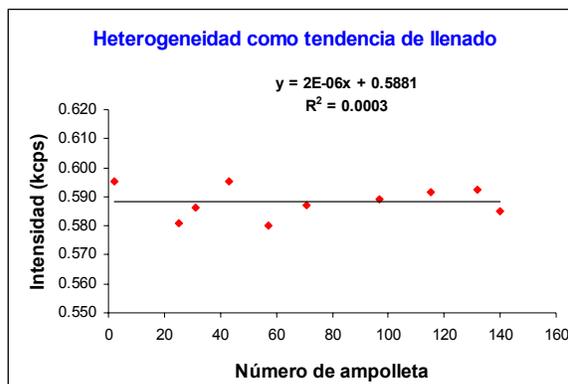


Fig.1. Gráfica de resultados de medición para observar heterogeneidad por tendencia de llenado. Se muestra graficada la respuesta del instrumento, intensidad en kcps, contra el número de ampollita.

2.3.2. Validación de Método

De acuerdo a la guía emitida por la Eurachem [8], se seleccionaron los siguientes puntos a determinar.

Selectividad. Se midió la línea analítica $S K\alpha_{1,2}$ con una posición angular de $75,834^\circ$, utilizando un cristal analizador PET (Pentaeritrito), un colimador de $0,46^\circ$ y un detector de flujo. Obteniéndose una respuesta de azufre libre de interferencias de otros analitos en la matriz. La combinación de parámetros instrumentales de medición, garantiza la selectividad del método.

Especificidad. La muestra por sus mismas características, no señala interferencias de medición, ni efectos de matriz por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. Por lo anterior el método se declara específico para la determinación de azufre en aceite mineral.

Exactitud. Se midió el SRM 1616a como muestra desconocida y se reviso el resultado obtenido contra el valor certificado y su incertidumbre;

$$\text{Valor Certificado} = 146,2 \pm 1,8 \mu\text{g/g}$$

$$\text{Valor obtenido} = 146,3 \mu\text{g/g}$$

Con el resultado obtenido, se considera al método exacto.

Límite de detección. Se analizaron diez blancos de muestra independientes y diez blancos de muestra adicionados con la concentración aceptable más baja.

Tabla 1. Límites de detección en kilo conteos por segundo (kcps).

Límite de detección	Blanco	Blanco de muestra con adición
	kcps	
Prom	0.0016	0.0082
s	0.0006	0.0012
3s / 4.65s	0.0017	0.0055
Prom + 3 desv estd	0.0033	0.0137

Se calculó la desviación estándar de los blancos, reportándose la media del blanco más 3 veces la desviación estándar de los blancos.

Para los blancos de muestra adicionados también se calculó la desviación estándar y se reportó como límite de detección la concentración del analito correspondiente al valor del blanco más 4,65 veces la desviación estándar de los blancos de muestra.

El valor de 0,003 3 kcps equivale a 2 µg/g. Esta concentración se tomó como la mínima concentración de azufre detectable.

Límite de cuantificación. Se tomaron los valores del punto anterior del blanco y del blanco de muestra con adición tomándose ésta última como la cercana al límite de detección. Ambos valores se multiplicaron por diferentes desviaciones estándar.

Tabla 2. Límites de cuantificación en kcps.

Límite de cuantificación	Blanco	Blanco de muestra con adición
	kcps	
Prom	0.0016	0.0082
Desv Std	0.0006	0.0012
5s	0.0029	0.0060
6s	0.0034	0.0071
10s	0.0057	0.0119
Prom + 3 desv estd	0.0073	0.0201

El valor de 0,007 3 kcps equivale a una concentración de 5 µg/g, el cual se tomó como el límite de cuantificación aceptable.

Intervalo lineal y de trabajo. Siguiendo la metodología de preparación de los puntos de calibración con aceite y butil sulfuro, se preparó una

curva de 12 puntos de una concentración de 5 µg/g a 1 270 µg/g. Encontrándose que el intervalo lineal es de 5 µg/g a 1 000 µg/g. Para este material se tomará el intervalo de trabajo de 40 µg/g a 200 µg/g, Fig. 2.

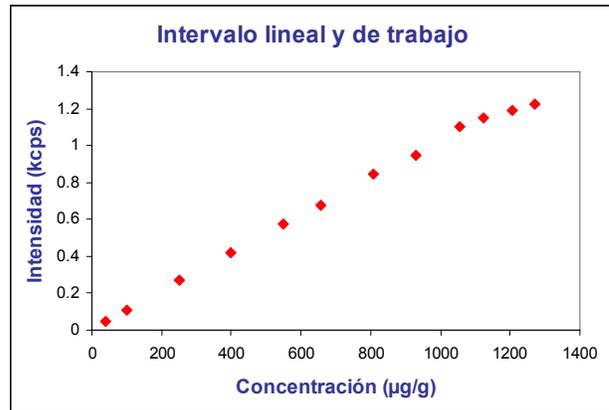


Fig. 2. Gráfica de resultados para determinar el intervalo lineal y de trabajo.

Repetibilidad y reproducibilidad. Se realizaron 10 mediciones eligiendo seis concentraciones diferentes y se calculó su coeficiente de variación, Fig. 3.

Fig. 3. Tabla de resultados para la prueba de repetibilidad y reproducibilidad.

Concentración µg/g	Intensidad kcps					
	8	20	60	100	150	200
Promedio	0.0153	0.0363	0.1213	0.2602	0.3870	0.5760
Desv. Estándar	0.0003	0.0007	0.0016	0.0042	0.0068	0.0114
% Coeficiente de Variación	1.8	1.9	1.3	1.6	1.8	2.0

De los datos obtenidos del coeficiente de variación, se considera constante, y por lo mismo, conveniente para el intervalo de interés de cuantificación.

Robustez

Las únicas pruebas de robustez que se han realizado han sido mediciones en diferentes condiciones ambientales no encontrándose diferencias significativas

2.3.3. Medición para Obtener el Valor de Azufre

El experimento fue diseñado con la medición de tres días de medición independiente. Tomando en cada día 6 muestras a medir.

Equipo de medición. Se utilizó un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X (FRX), con un potencial de excitación de 30 kV, 60 mA en una atmósfera de helio.

Parámetros instrumentales. Ver la Tabla 3 donde se presentan detalles de los parámetros del programa de medición.

Tabla 3. Detalles de los parámetros instrumentales que se tomaron para el programa de medición.

Línea analítica (posición 2θ)	S Kα1,2 75,842°
Cristal	PET (Pentaerythrite);
Colimador	0,46 °
Detector	Detector de Flujo
Mascarilla	34 mm
Tiempo de detección	100 segundos
Potencia	30 kV – 60 mA
Ruido de fondo (posición 2θ)	75,392° - 76,551 °

Calibración. La concentración de azufre total Se determinó por medio de calibración externa usando el método de cuantificación por calibración lineal. La curva se preparó con un mínimo de 7 puntos y un máximo de 14, los cuales fueron también preparados a partir de aceite mineral y butil sulfuro.

En la Fig. 4. se presenta la curva de calibración de un día.

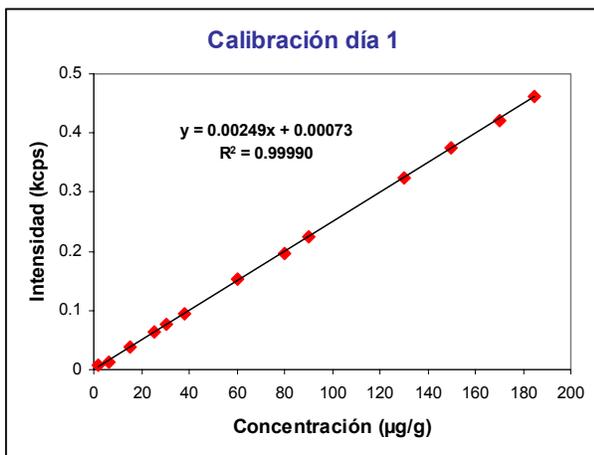


Fig. 4. Calibración analítica; datos de la regresión lineal.

Materiales de Referencia. Se utilizó un material de referencia certificado como control para validar la curva de calibración y otro un material de referencia para detectar algún tipo de deriva en el instrumento.

Blancos. Se tomaron cuatro muestras de aceite mineral, los cuales fueron usados como blancos.

Secuencia de medición: La medición incluyó a todos los patrones, al MR de control, los blancos y las muestras, todos medidos en orden aleatorio.

Valores extremos. Al conjunto de mediciones de los tres días se les realizó dos pruebas de valores extremos; por Dixon y por Grubbs. En este caso no hubo necesidad de eliminar ningún valor.

2.4. ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

Se asignó como valor certificado a la media de todas las mediciones.

2.4.1. Incertidumbre

La estimación de incertidumbre fue hecha de acuerdo a la guía de estimación de incertidumbre [9].

Modelo matemático. El modelo matemático del mensurando para estimar la incertidumbre reportada fue estimada considerando las siguientes fuentes.

$$C = \frac{y - b}{m} + \beta + \delta + \gamma, \quad (1)$$

donde C es la concentración de cantidad de sustancia del analito, $\frac{y - b}{m}$ es el término de la

calibración analítica, que involucra a los patrones de calibración, la repetibilidad instrumental y el ajuste por mínimos cuadrados; β es la reproducibilidad del proceso de preparación de muestras y las variaciones instrumentales, δ representa la preparación de muestra, incluye el proceso de pesado en la preparación y las características de la balanza utilizada, y γ describe la homogeneidad entre ampollas del lote a certificar.

Para obtener la incertidumbre estándar combinada, se utiliza la ecuación de la ley de propagación de incertidumbres, considerando que no existe correlación entre ellas:

$$u_C = \sqrt{u_{cal}^2 + u_R^2 + u_{prep}^2 + u_{homo}^2} \quad (2)$$

donde u_C es la incertidumbre estándar combinada, u_{cal} es la incertidumbre estándar asociada al valor interpolado usando la calibración analítica, u_R es la desviación estándar de la media de 18 muestras independientes medidas en dos días, u_{prep} es la incertidumbre estándar estimada de la preparación del lote, y u_{homo} es la incertidumbre estándar debida a la homogeneidad del lote.

Calibración analítica: Los parámetros de la función de análisis son calculados de acuerdo con el método generalizado de mínimos cuadrados. Este método considera un error en ambas variables, x y y (variaciones de la respuesta instrumental e incertidumbres de los patrones de calibración) y el programa usa la propagación de incertidumbres para dar un valor interpolado asociado a una incertidumbre:

$$u_i(x_o) = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (3)$$

donde $S_{y/x}$ representa la variabilidad del sistema de medición, b es la pendiente de la función de calibración, m es el número de réplicas de la misma muestra, n es el número de puntos de calibración, y_o es la respuesta de la muestra de concentración desconocida x_o , x_i es el valor aceptado del i -ésimo MR, ($n = 1, \dots, N$)

Reproducibilidad: Desviación estándar de la media de tres mediciones independientes, de acuerdo a la guía ISO 5725-2 [10].

Preparación gravimétrica: Se consideran como fuentes de incertidumbre los datos de repetibilidad indicada en el certificado de la balanza para estimar la repetibilidad experimental. Las fuentes de incertidumbre de la pesada son: repetibilidad, calibración y empuje de aire. Todas las pesadas se realizaron por diferencia.

Homogeneidad: De acuerdo a la referencia [5], se considera que para estimar la incertidumbre estándar debido a la tendencia de llenado, cada ampollita es tratada como si tuviera una concentración la cual proviene al azar de una distribución uniforme. La distribución uniforme está centrada en el promedio de las mediciones para la certificación y tiene un intervalo dado por la

pendiente multiplicada por el número de ampollitas. Aunque la concentración de una ampollita está determinada por su número de serie en la secuencia de llenado, el consumidor recibe una ampollita al azar, de manera que la representación de la variable aleatoria tiene una interpretación natural.

De la ecuación de la recta:

$$y = mx + b \quad (4)$$

Para determinar la incertidumbre:

$$u_{homo} = \frac{bN}{\sqrt{12}} \quad (5)$$

Donde b es la pendiente estimada y N es el número de ampollitas de la población con grados de libertad infinitos.

Incertidumbre expandida. Se calculó el número efectivo de grados de libertad de acuerdo a la ecuación de Welch-Satterthwait:

$$\frac{1}{v_{ef}} = \sum_{i=1}^N \frac{\left(\frac{u_i(y)}{u_c(y)}\right)^4}{v_i} \quad (6)$$

donde v_{ef} son los grados efectivos de libertad, u_c es la incertidumbre combinada, u_i es la incertidumbre de la fuente i , y v_i son los grados de libertad de la fuente i .

Con el número obtenido de grados de libertad, se utilizó una tabla de t de Student y se obtuvo el factor de cobertura t para el 95 % de confianza. Este se multiplicó después por la incertidumbre estándar combinada:

$$U = u_c \cdot t_p(v_{ef}) \quad (7)$$

donde $t_p(v_{ef})$ es el factor derivado de la distribución t de Student a un nivel de confianza del 95 % y v_{ef} son los grados de libertad obtenido de tablas.

Contribución de fuentes de incertidumbre.

En la Tabla 4 se muestra el presupuesto de incertidumbre abreviado; mientras que la Fig. 4 muestra una comparación de las contribuciones a la incertidumbre.

Tabla 4. Presupuesto de incertidumbre.

FUENTES	TIPO DE INCERTIDUMBRE	Concentration $\mu\text{g/g}$	GRADOS DE LIBERTAD
		106.25	
CALIBRACIÓN	Tipo A,B	1.0000	11
REPRODUCIBILIDAD	Tipo A	0.5463	17
PREPARACIÓN DEL LOTE	Tipo A,B	0.0090	200
HOMOGENEIDAD	Tipo A	0.0316	200
INCERTIDUMBRE COMBINADA		1.1399	
GRADOS EFECTIVOS DE LIBERTAD			17
FACTOR DE COBERTURA			2.11
INCERTIDUMBRE EXPANDIDA			2.41

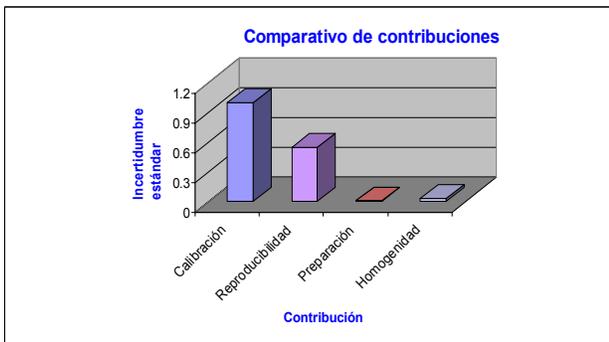


Fig. 4. Gráfica de comparativo de contribuciones. Se observa que la incertidumbre de mayor influencia es la calibración y después la reproducibilidad.

2.4.2. Trazabilidad

La trazabilidad al mol está establecida a través de la caracterización de la materia prima utilizada y hacia el kilogramo de la preparación gravimétrica del material y de los patrones para la elaboración de la curva de calibración.

3. RESULTADOS

Los resultados mostrados en el presente formato indican que el método de medición utilizado es adecuado para el uso propuesto.

De acuerdo al análisis de regresión lineal se encontró el valor de la pendiente muy cercana a cero, por lo que se considera que el lote es homogéneo.

El valor certificado para este material fue de 106,3 $\mu\text{g/g}$ con una incertidumbre expandida de 2,4 $\mu\text{g/g}$, con un factor de cobertura $k = 2$, que define, con un nivel de confianza de aproximadamente el 95 %.

REFERENCIAS

- [1] Petro Industry News. "Meeting the analytical Challenges of tier 2 Sulphur limits". Volumen 1. emisión 1, Marzo/Abril 2003.
- [2] ASTM D4294-02 "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy".
- [3] ASTM D 2622- 98 "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry".
- [4] NMX-CH-164-IMNC-2006; Materiales de Referencia-requisitos generales para la competencia de productores de materiales de referencia.
- [5] ISO Guide 35:2006 Reference materials- General and statistical principles for certification. Third edition 2006.
- [6] S. B. Schiller, Statistical Aspects of the Certification of Chemical Batch SRM's. NIST SPEC PUB 260-125, July 1996.
- [7] ASTM E826-85 "Testing Homogeneity of Materials for Development of Reference Materials", sección 10.
- [8] "The fitness for Purpose of Analytical Methods, A laboratory Guide to Method Validation and Related Topics". First edition 1998. Eurachem.
- [9] "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML" y a la "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second edition, EURACHEM/CITAC GUIDE, 2000".
- [10] ISO 5725-2: Accuracy (trueness and precision) of measurements methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. First edition 1994. Prepared by Technical Committee ISO/TC 69.