

# VALIDACIÓN DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS DE AZUFRE TOTAL EN COMBUSTIBLES USANDO ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Adriana Lizbet Molina Gordillo<sup>1</sup>, Edith Zapata Campos<sup>2</sup>, Esther Castro Galván<sup>2</sup>

1 Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez; Carretera Panamericana km 1080, Tuxtla Gutiérrez Chiapas, 2 Centro Nacional de Metrología; km 4.5 Carretera a Los Cués Mpio. El Marqués, Qro. Tel, fax: (442) 211 0500 [lizamo287@hotmail.com](mailto:lizamo287@hotmail.com)

**Resumen:** El presente trabajo muestra los resultados obtenidos de la validación del método de análisis de azufre total en combustibles por Fluorescencia de Rayos X (FRX) realizado en el Centro Nacional de Metrología de México (CENAM), de acuerdo a la guía de validación de la EURACHEM <sup>[1]</sup>. Los parámetros evaluados fueron; especificidad / selectividad, límite de detección, límite de cuantificación, Intervalo lineal, intervalo de trabajo, exactitud, precisión y robustez, realizando énfasis en la parte de robustez al considerar parámetros inherentes a la técnica analítica. Adicionalmente se consideró como otra guía al método ASTM 2622 <sup>[2]</sup>, el cual es uno de los que la industria mexicana del petróleo utiliza principalmente para la medición de azufre total en sus productos. Para soportar los resultados obtenidos se utilizaron MRC de procedencia del NIST y CENAM con diferentes matrices y a diferentes concentraciones.

## 1. INTRODUCCIÓN.

La validación de un método se requiere para confirmar qué tanto se ajusta un método analítico en particular a un propósito dado, considerando que será aplicado a un intervalo de concentración del analito dado y en un tipo material de prueba específico. En algunas guías de la IUPAC <sup>[3]</sup> la validación se propone para establecer y documentar las características del desempeño de un método.

El objetivo de este trabajo es demostrar que el método implementado en el CENAM para el análisis de azufre total en combustibles como gasolina, diesel, keroseno y combustóleos en fracción masa de 5 mg/kg a 50 000 mg/kg mediante FRX, utilizando un intervalo de lineal de 5 mg/kg a 1000 mg/kg.

El método propuesto se identificará como: "Método para análisis de azufre total por espectrometría de fluorescencia de rayos X con calibración externa".

Los análisis se llevaron a cabo con un instrumento de tipo de longitud de onda dispersiva por lo cual se tomó como guía el método ASTM D 2622, el cual es uno de los métodos reconocidos internacionalmente para este tipo de análisis.

Este trabajo de validación de método evaluó ocho características de desempeño; especificidad/selectividad, límite de detección, límite de cuantificación, intervalo lineal, intervalo de trabajo, exactitud, precisión y robustez.

Combustibles con alto contenido de oxígeno o ácido graso de metil ester (FAME) como el biodiesel no son considerados en este trabajo <sup>[4]</sup>.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos

Para la preparación de puntos de calibración se empleó como fuente de azufre di butil sulfuro reactivo (DBS)  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}$ , marca Aldrich y adicionalmente el material de referencia SRM 2720 de procedencia del NIST (National Institute of Standards and Technology) con valor certificado de azufre. Como matriz se utilizó aceite mineral blanco (AMB) *Conostan, Metallo-Organics Standards*.

Para determinar la concentración exacta de azufre en el DBS reactivo éste se analizó por cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG/MS). Esta misma técnica se utilizó para determinar si el AMB mostraba alguna señal de azufre que pudiera afectar la cuantificación.

En algunas pruebas se utilizaron como control materiales de referencia certificados (MRC) del CENAM (*Centro Nacional de Metrología*) identificados como DMR y del NIST (*National Institute of Standards and Technology*) identificados como SRM y especificados en la tabla 1.

**Tabla 1. MRC utilizados como control.**

Material de referencia	Analito	Matriz	Concentración certificada (mg/kg)
DMR 268a	Azufre	Aceite mineral	25256 ± 502
DMR 267a	Azufre	Aceite mineral	10212 ± 219
DMR 266a	Azufre	Aceite mineral	1006 ± 21
DMR 271a	Azufre	Aceite mineral	643 ± 17
DMR 412a	Azufre	Aceite mineral	17.8 ± 1.1
SRM 2770	Azufre	Diesel	41.57 ± 0.39
SRM 2724b	Azufre	Diesel	426.5 ± 5.7
SRM 1624d	Azufre	Diesel	3 882 ± 20
SRM 1619a	Azufre	Combustóleo	7 250 ± 70

## 2.2 Disoluciones estándar

Las disoluciones utilizadas en las pruebas fueron preparadas gravimétricamente a partir de alguna concentración alta cercana y después diluyendo con AMB hasta la concentración deseada.

## 2.3 Equipo

Se utilizó un Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X de longitud de onda secuencial, marca *PANalytical* modelo *Axios advanced*. Todas las muestras, calibrantes, blancos y controles se midieron utilizando una celda especial para muestras líquidas con un soporte de *Mylar* de 6 µm de espesor.

## 3. METODOLOGÍA

A continuación se describen las pruebas realizadas para este trabajo.

**3.1 Selectividad/Especificidad.** Es la capacidad del método para determinar un analito en una mezcla compleja. Para asegurar la detección de la línea analítica  $K\alpha_{1,2}$ , se realizó el ajuste de parámetros instrumentales; cristal Ge 111-C (Germanio), colimador de 550 µm y un detector de flujo, en una posición angular de 110.7974°. Se utilizó una excitación de 30 kV y 60 mA y un tiempo de medición de 90 segundos en una atmosfera de helio.

Adicionalmente se evaluaron las concentraciones presentes de plomo, zinc, bario, calcio, cloro y fósforo, elementos que pudieran causar interferencias espectrales<sup>[2,4,5]</sup>, mediante un análisis cualitativo en muestras de diesel, gasolina y aceite mineral, todos de procedencia comercial.

**3.2 Límite de detección (LD)** Es la concentración más baja que puede detectarse confiablemente con el método.

Para evaluar el LD, en este trabajo, se utilizó la aproximación de análisis de blancos de acuerdo a la ecuación 1<sup>[1]</sup>, midiendo el aceite mineral 10 veces.

$$y - y_B = 4.65s_B \quad (1)$$

Donde;

$y_B$ = señal instrumental del blanco kcps (kilo conteos por segundo).

$s_B$ = desviación estándar de la señal del blanco.

El valor de señal resultante de la ecuación 1 (en kcps), se relacionó con valores de preparación de concentración de una curva de calibración (DBS y AMB) para determinar su equivalencia a concentración.

**3.3 Límite de cuantificación (LQ).** Es estrictamente la concentración más baja del analito que puede determinarse con un nivel aceptable de precisión y exactitud. Se determinó midiendo el blanco de aceite mineral 10 veces y aplicando la ecuación 2<sup>[1]</sup>.

$$LQ = y_B + 10s_B \quad (2)$$

Donde;

$y_B$ = señal instrumental del blanco kcps.

$s_B$ = desviación estándar de la señal del blanco.

Igual que en el punto anterior, la señal obtenida en kcps se relacionó con valores preparados para determinar su equivalencia en concentración.

**3.4 Intervalo de trabajo.** Es el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse.

Para evaluar el intervalo de trabajo se preparó una curva de calibración con DBS y AMB, en el intervalo de 3 mg/kg - 50 000 mg/kg<sup>[2]</sup> con 15 puntos y se midió por triplicado.

**3.5 Intervalo lineal.** Se sugieren tres intervalos lineales de concentración<sup>[2,6]</sup>, considerando los puntos mostrados en la tabla 2.

Para la preparación de estos puntos se utilizó una disolución madre de 50 000 mg/kg de azufre usando DBS en AMB. A partir de ésta, se hicieron diluciones para obtener los diferentes puntos de la curva de calibración.

Cada curva fue medida tres veces en forma independiente. Se evaluó la respuesta lineal analizando el coeficiente de correlación (R) obtenido de la regresión lineal y se evaluaron los residuales de cada una de las curvas de calibración.

**Tabla 2.** Intervalos utilizados en la evaluación de la linealidad. \*Los números en cursivas indican modificaciones a los indicados en los métodos.

Intervalo a 0 - 1 000 mg/kg	Intervalo b 1 000 - 10 000 mg/kg	Intervalo c 10 000 - 50 000 mg/kg
0	1 000	10 000
5	2 000 *	15 000 *
10	4 000 *	20 000
100	6 000 *	25 000 *
250	8 000 *	30 000
500	10 000	35 000 *
750		40 000
1 000		50 000

**3.6 Exactitud.** Expresa la cercanía del resultado con el valor verdadero. Se evaluaron los intervalos indicados en la tabla 2 a través de curvas de calibración DBS y ABM. Los MRC de la tabla 1, se cuantificaron y se comparó el valor obtenido de concentración obtenido experimentalmente contra el valor certificado de los materiales. De los resultados se obtuvo el sesgo y el sesgo relativo a partir de las ecuaciones 3 y 4.

$$\text{SESGO} = \text{Conc.obtenida} - \text{Conc.certificada} \quad (3)$$

$$\% \text{SESGO}_{\text{rel}} = \frac{\text{Conc. obtenida} - \text{Conc. certificada}}{\text{Conc. certificada}} * 100 \quad (4)$$

**3.7 Precisión.** Se define como la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones específicas de análisis [1]. Para evaluar este parámetro se midieron por triplicado muestras de azufre en aceite mineral preparadas con DBS y AMB con cuatro diferentes concentraciones; 750 mg/kg, 500 mg/kg, 100 mg/kg y 10 mg/kg. De los resultados se obtuvo la desviación estándar relativa (%CV), de estas mediciones de acuerdo a la ecuación 5.

$$\% \text{CV} = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (5)$$

Donde;

% CV = Porcentaje del coeficiente de variación.  
s = Desviación estándar de las tres mediciones.  
 $\bar{x}$  = Promedio de las tres mediciones.

**3.8 Sensibilidad.** Es el cambio proporcional de la respuesta del instrumento al cambio de concentración del analito. Este parámetro se evaluó preparando varios puntos de una curva de calibración y determinando la intensidad relativa de cada punto (sensibilidad) [7], la cual se obtiene al dividir la intensidad (kcps) entre la concentración. Se evaluaron dos intervalos el total de 5 mg/kg a 40 000 mg/kg, evaluándose 18 puntos y el intervalo de 5 mg/kg – 1 000 mg/kg, evaluándose 7 puntos.

**3.9 Robustez.** Es la susceptibilidad del desempeño del método a los cambios. Las posibles variaciones que podrían afectar al método son:

- *Variaciones en la profundidad de la muestra en la celda.* Este parámetro está relacionado con el coeficiente de absorción de la matriz de la muestra que determina la profundidad con la que pueden atravesar los rayos X para excitar al analito y que éste tenga la posibilidad de emerger [8]. Cuando la matriz es más ligera se requiere de un espesor de capa efectivo mayor para evitar que los rayos X traspasen la muestra. Las profundidades usadas fueron determinadas a través de la cantidad de material en la celda; 3 g, 5 g, 8 g, 10 g, y 12 g. Estas cantidades de muestra se evaluaron a diferentes concentraciones de azufre en AMB; 750 mg/kg, 500 mg/kg, 100 mg/ kg y 10 mg/kg. El objetivo es determinar la cantidad crítica de muestra para el análisis de azufre y además determinar si la cantidad está influenciada por la concentración del mismo. El análisis se realizó por triplicado y a los resultados obtenidos se analizaron con la prueba de varianza (ANOVA) para cada concentración y así determinar si existe diferencias significativas a un nivel de confianza del 95%.

- *Estabilidad del analito.* Esta prueba está diseñada pensando en la preparación de una curva de calibración (CC) y en la posibilidad de no poder medirla inmediatamente [4]. Para esta prueba se prepararon 13 puntos de calibración en el intervalo de 5 mg/kg a 100 mg/kg usando DBS y AMB, en cantidades suficientes para tres mediciones. La primera medición de la CC se realizó inmediatamente a la preparación, la segunda 10 días después y la tercera a los 80 días.

- *Evaporación.* La gasolina, el diesel y otros combustibles ligeros son materiales muy volátiles y causan una variación en la relación entre el azufre y la matriz. Esto puede influir en el análisis de este analito, a través del tiempo, si la muestra no se mide inmediatamente o se encuentra expuesta al medio ambiente por mucho tiempo. Para analizar este

efecto se utilizaron dos muestras de diferente matriz; aceite mineral y gasolina, cada una en cantidad suficiente para tomar sub muestras varias veces. Cada muestra se coloca en la celda y se mide inmediatamente, después se vuelve a analizar a diferentes intervalos de tiempo; 0.5 horas, 1 horas, 2 horas, 3 horas, 5.5 horas y 24 horas. Cada medición de la muestra se compara con la medición de una muestra del envase original, recién colocada en una celda.

- **Factor de dilución (FD).** Algunas veces para el manejo de muestras de altas concentraciones de azufre se requiere realizar diluciones y este tratamiento puede ocasionar sesgo en los valores finales. Para evaluar esta influencia, se hicieron diluciones con AMB de los MRC DMR 266a, DMR 267a, DMR 268a, SRM 1619a y SRM 1624d, hasta obtener un valor cercano a 400 mg/kg. Las diluciones fueron evaluadas por medio de una CC y el valor obtenido se comparó contra su valor certificado. Se consideró además de diferentes concentraciones, diferentes tipos de matriz. El FD se calcula de acuerdo a la ecuación 5.

$$FD = \frac{M_{Total}}{M_{Muestra}} \quad (5)$$

Donde;

$M_{Total}$  = es el peso total de la solución.

$M_{Muestra}$  = es el peso de la disolución concentrada kg.

- **Relación C/H.** Esta relación en un combustible no es más que el cociente entre los átomos de hidrógeno y los átomos de carbono que lo componen. En las diferentes metodologías para el análisis de azufre en combustibles, se hace énfasis a esta relación considerándola un efecto de matriz [2,4,5,6]. En la literatura, para minimizar el efecto, se propone el uso de diluyentes de sustancias que simulen las matrices naturales en la preparación de las curvas de calibración [6]. Para estimar la influencia de la relación C/H en el método propuesto en este trabajo se midió un combustóleo cuyo proceso de refinación aun no es muy fino y cuya relación C/H es diferente a la de los combustibles ligeros. Se analizó el SRM1619a con una CC en un intervalo de 1 000 mg/kg a 8 500 mg/kg, preparada a partir de DBS y AMB, para evaluar concentración obtenida contra el valor certificado.

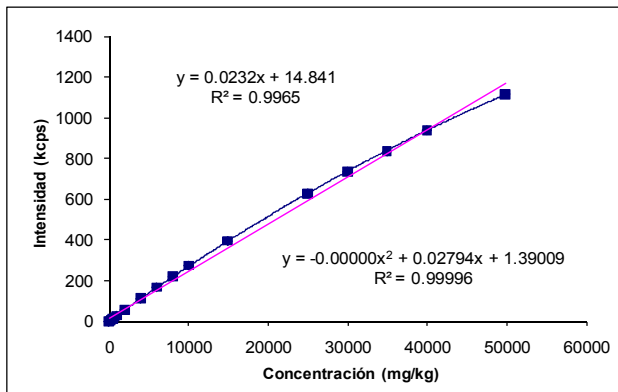
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

**4.1 Selectividad/Especificidad.** Al realizar un análisis cualitativo de varias muestras de diferente matriz utilizando las condiciones establecidas del ajuste de parámetros, se observó que la señal de azufre  $K\alpha_{1,2}$ , estaba libre de interferencias espectrales corroborando la selectividad del método. Adicionalmente de los análisis cualitativos aplicados en muestras comerciales para los elementos que pudieran causar interferencias, no se observó señal de ninguno de ellos por lo que se asume que si están presentes, su concentración es menor al LD, por lo que bajo estas condiciones experimentales no causan interferencias.

**4.2 Límite de detección (LD).** El valor obtenido del promedio de los blancos analizados fue de 0.009 kcps con una desviación estándar de 0.006. Sustituyendo estos valores en la ecuación 1, se obtiene un LD de 0.0388 kcps equivalentes en fracción masa a 1 mg/kg.

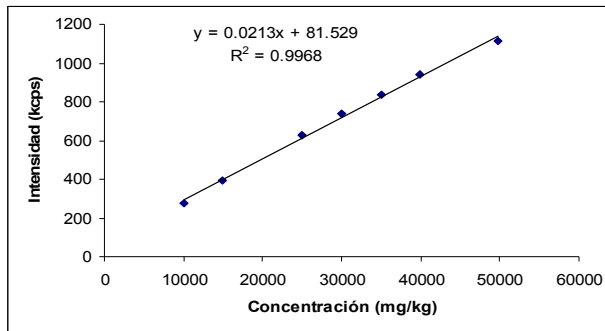
**4.3 Límite de cuantificación (LQ).** Aplicando en la ecuación 2 los valores de kcps y desviación estándar obtenidos en el punto anterior, el resultado es de 0.0727 kcps, que equivale a 3 mg/kg en fracción masa.

**4.4 Intervalo de trabajo.** La gráfica 1 muestra la regresión de la concentración de los 15 puntos preparados contra su intensidad en un intervalo de 3 mg/kg a 50 000 mg/kg. Los puntos en un ajuste lineal dan un coeficiente de correlación R de 0.9965, que se considera un valor aceptable. Adicionalmente se realizó un ajuste polinomial obteniéndose una R de 0.99996. Por lo que si se requiere utilizar el intervalo completo de trabajo, se sugiere utilizar un modelo cuadrático para la cuantificación [4].

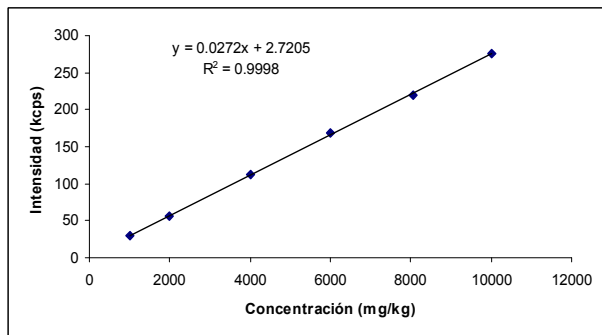


**Gráfica 1.** Comparación de tipos de regresión en el intervalo de 3mg/kg a 50 000mg/kg; lineal (línea continua) y polinomial (línea con los puntos).

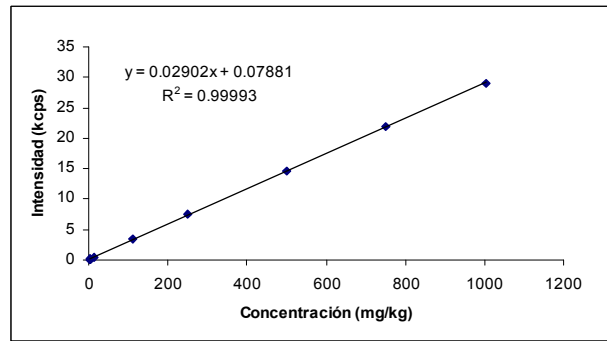
Sin embargo para fines prácticos el intervalo se divide en tres grupos de trabajo (ver tabla 2) y se hace la aproximación lineal, gráficas 2, 3 y 4.



**Gráfica 2.** Intervalo "a" de concentración de azufre en aceite mineral de 50 000 mg/kg -10 000 mg/kg.



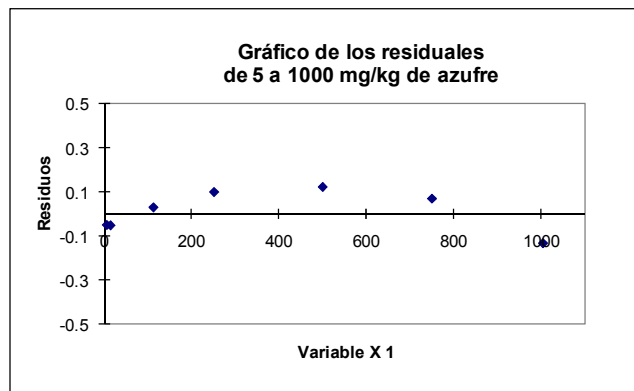
**Gráfica 3.** Intervalo "b" de concentración de azufre en aceite mineral de 1 000 mg/kg a 10 000 mg/kg.



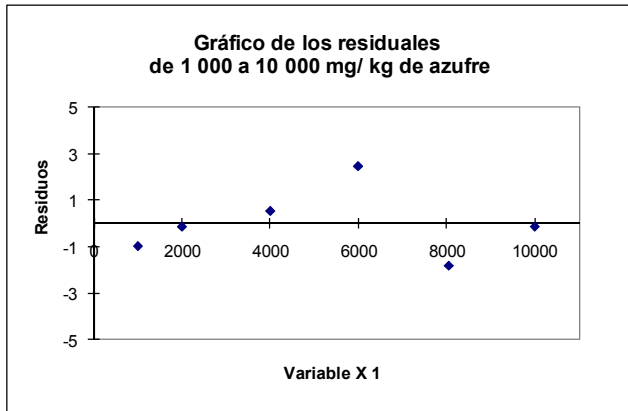
**Gráfica 4.** Intervalo "c" de concentración de azufre en aceite mineral de 3 mg/kg a 1 000 mg/kg.

**4.5 Intervalo lineal.** Los intervalos lineales en las concentraciones descritas en la tabla 2 se confirman ya que los coeficientes de correlación obtenidos son mayores a 0.99. Se ha encontrado que a concentraciones bajas se obtienen mejores coeficientes de correlación.

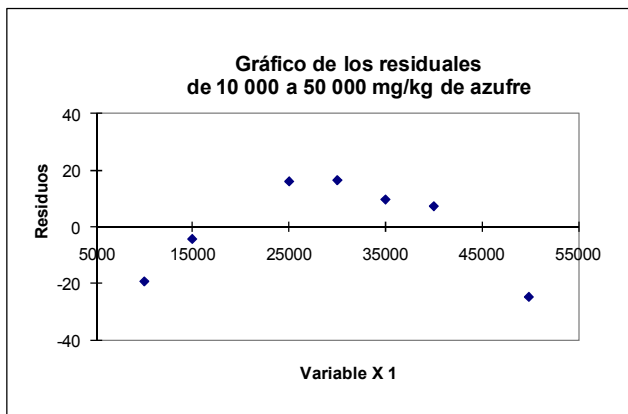
De los análisis de residuales, mostrados en las gráficas 5, 6 y 7 se distingue una respuesta que podría ser heterocedástica, es decir que la varianza de los errores estocásticos de la regresión no es la misma para cada observación. Esto es más fácil de distinguir en el intervalo c. Así mismo, se advierte que las variaciones del intervalo a, aunque siguen la misma tendencia que el intervalo c, tienen una varianza o un "error" mucho menor. El intervalo b presenta un comportamiento que podría considerarse homocedástico, sin embargo la varianza es también mayor que el intervalo a. De estos análisis se asume que el mejor intervalo de trabajo es el a y el intervalo de mayor variación el c.



**Gráfica 5.** Residuales del intervalo "a".



Gráfica 6. Residuales del intervalo "b".



Gráfica 7. Residuales del intervalo "c".

Adicionalmente se realizaron las sumas algebraicas de los residuales en cada intervalo y de los resultados, se observa que la suma del intervalo c es el más cercano a cero. Lo cual se traduce como el intervalo en el cual los puntos se ajustan mejor a la regresión lineal.

**4.6 Exactitud.** En la tabla 3 se encuentran los resultados de la medición de los MRC en los diferentes intervalos. Se puede notar que la incertidumbre del valor certificado de cada material cubre el sesgo de medición de todos los MRC medidos.

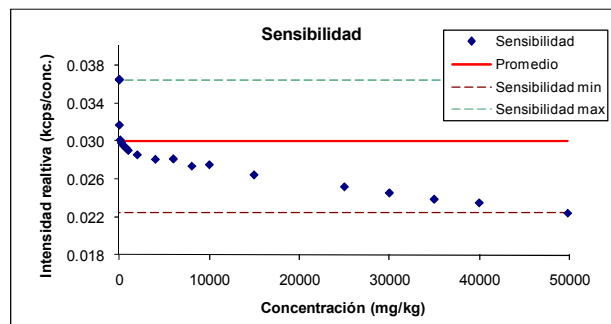
Tabla 3. Sesgo relativo de las concentraciones de los materiales de referencia utilizados en el análisis.

MRC	Concentración certificada (mg/kg)	Concentración obtenida (mg/kg)	Sesgo	Sesgo relativo %
DMR 268a	25 256 ± 502	25743	487	1.9
DMR 267a	10 212 ± 219	10256	44	0.5
SRM 1619a	7 250 ± 70	7281	31	0.4
SRM 1624d	3 882 ± 20	3894	12	0.3
DMR 266a	1 006 ± 21	1001	-5	0.5
DMR 271a	643.5 ± 17	657	14	2.1
SRM 2724b	426.5 ± 5.7	404	-23	1.0
SRM 2770	41.57 ± 0.4	41.63	0.1	0.1
DMR 412a	17.8 ± 1.1	17	-0.8	4.2

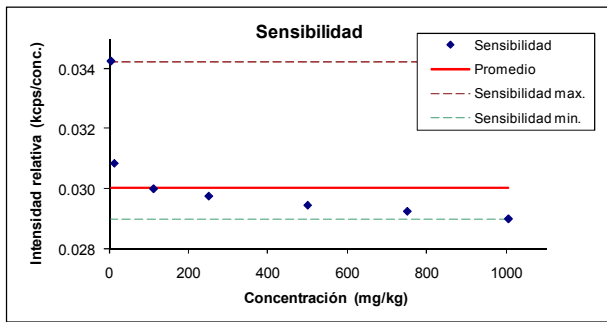
Tabla 4. Valores de coeficiente de variación como medida de dispersión.

Concentración (mg/kg)	Intensidad promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
750	21.95	0.45	2.1
500	14.59	0.40	2.8
100	2.96	0.09	3.2
10	0.3	0.02	4.9

**4.8 Sensibilidad.** El valor promedio de sensibilidad obtenido en ambos intervalos fue de 0.03, equivalente aproximadamente a 1 mg/kg, ver gráficas 8 y 9. Sin embargo aunque es el mismo valor promedio, en la tabla 5 se observa que la variabilidad es mayor en el intervalo de 5 mg/kg a 50 000 mg/kg que en el intervalo de 5 mg/kg a 1 000 mg/kg.



Gráfica 8. Sensibilidad de 5 a 40 000 mg/kg expresado en intensidad relativa.



**Gráfica 9.** Sensibilidad de 5 a 1 000 mg/kg expresado en intensidad relativa.

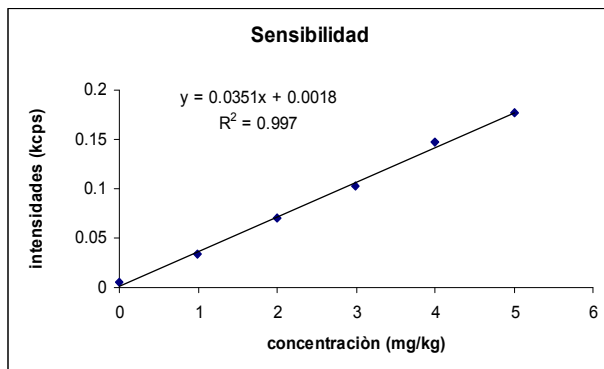
**Tabla 5.** Resumen de parámetros de variabilidad de la sensibilidad en los dos intervalos.

Intervalo de concentración de azufre mg/kg	Promedio de sensibilidad	Desviación estándar	% Coeficiente de variación
5 - 50 000	0.03	0.004	13.35
5 - 1 000	0.03	0.002	6.00

Adicionalmente para corroborar la cantidad mínima sensible se realizó la preparación de 5 puntos de calibración con DBS y AMB, de 1mg/kg a 5 mg/kg, variando entre cada punto 1 mg/kg. Los resultados de la gráfica 10 muestran que el instrumento es capaz de resolver efectivamente variaciones de 1 mg/kg.

**4.9 Robustez.** Los resultados de las pruebas de robustez son los siguientes:

Variaciones en la profundidad de la muestra en la celda. Se hizo un ANOVA de las diferentes cantidades de muestra. En la tabla 6 se muestra un ejemplo de los datos obtenidos para la concentración de 100 mg/kg a diferentes cantidades de muestra (profundidad de muestra).



**Gráfica 10.** Sensibilidad con variaciones de 1 mg/kg.

**Tabla 6.** Ejemplo de arreglo de datos para el ANOVA de la muestra con concentración 100 mg/kg.

Llenado de celda / Cantidad de muestra (g). Grupos en el ANOVA.	Intensidad (kcps) para concentración de 100 mg/kg . Cuentas en el ANOVA		
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
3	2.8481	2.9827	3.0708
5	2.8567	2.9571	3.0624
8	2.8521	2.9749	3.0994
10	2.8712	2.9567	3.0999
12	2.8868	2.8868	2.8868

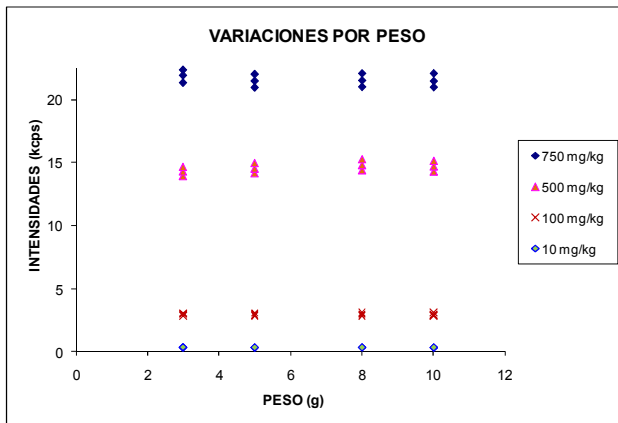
El resumen de los resultados de ANOVA de todas las pruebas se muestran en la tabla 7. De acuerdo a la prueba de significancia de Fisher (F) se considera que si el valor calculado de F es mayor al valor crítico F al nivel de confianza del 95 %, entonces la variación resulta significativa.

**Tabla 7.** Análisis de varianza para determinar la influencia de llenado de celdas con respecto a la concentración del analito.

Concentración de azufre (mg/kg)	F crítica	F calculada
40 000	3.48	139
20 000	3.48	100
5 000	3.48	8.16
2 000	3.48	5.28
750	3.48	0.34
500	3.48	1.24
100	3.48	0.41
10	3.48	0.78
5	3.48	2.00

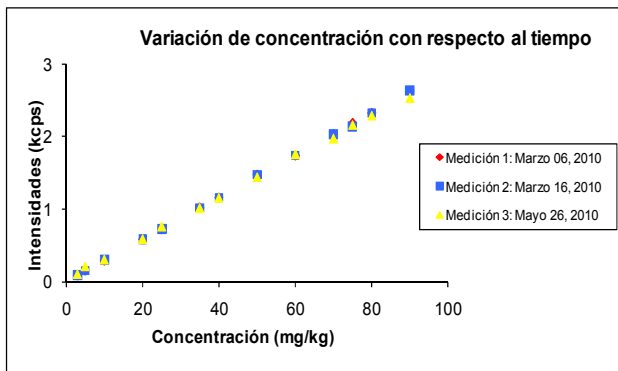
De los resultados se puede establecer que a concentraciones menores a 750 mg/kg no existe un efecto significativo por llenado de celda (cantidad de muestra) entre 3 g y 12 g.

Este efecto de variación también puede verse en la gráfica 11, donde a concentraciones bajas la varianza es menor que a concentraciones altas.



**Gráfica 11.** Variación de mediciones de azufre usando diferentes cantidades de muestra.

Estabilidad del analito. Los resultados de las tres mediciones hechas del mismo material en tiempos diferentes se comparan a través de las ecuaciones de las CC, ver la gráfica 12 y se puede notar que no se advierte diferencia en la respuesta de los puntos de calibración a través del tiempo.



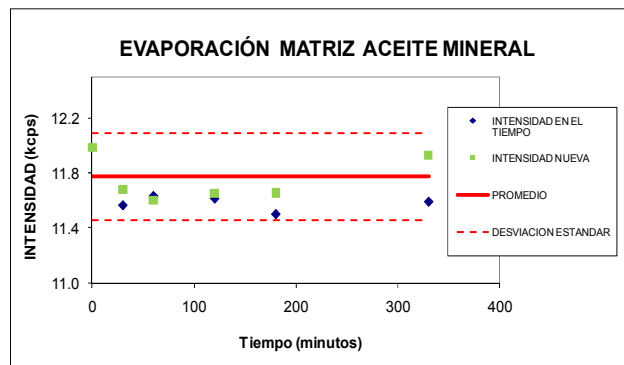
**Gráfica 12.** Variación de la concentración con respecto al tiempo de preparación y de medición.

En la tabla 8 está el resumen de los valores de regresión obtenidos para cada caso donde se observa que las variaciones no son significativas. Sin embargo a los 80 días ya se observan cambios en el valor de la ordenada y en el factor de correlación.

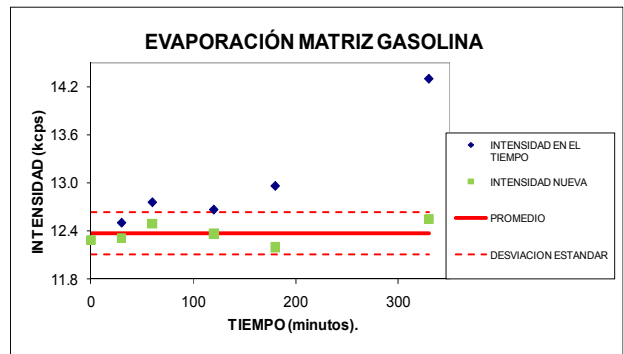
**Tabla 8.** Comparación de valores de regresión de mediciones hechas en tiempos diferentes.

	Medición inmediata	Medición 10 días después	Medición 80 días después
Valor de la pendiente	0.029	0.029	0.028
Valor de la ordenada	0.007	0.004	0.04
Factor de correlación R	0.9999	0.9997	0.9994

Evaporación. Las gráficas 13 y 14 muestran las mediciones de azufre. En cuadros se esquematizan las muestras analizadas inmediatamente y en rombos las muestras analizadas a diferentes intervalos de tiempo. Estas mediciones consideraron la matriz más estable; aceite mineral y la menos estable; gasolina. Se establecieron como límites 2 veces la desviación estándar de las mediciones de muestras analizadas inmediatamente.



**Gráfica 13.** Evaporación del aceite mineral.



**Gráfica 14.** Evaporación de la gasolina.

Los resultados confirman que una matriz de aceite es más estable, la evaporación es menor y que pueden hacerse mediciones hasta en un periodo de 24 horas asegurando la estabilidad del analito. De los resultados de la gasolina solamente podría asegurarse una estabilidad a 0.5 horas, después la evaporación de la matriz ocasiona un aumento en



concentración del analito, sin embargo se recomienda que las mediciones en gasolina sean inmediatas.

**Factor de dilución (FD).** En la tabla 9 se muestran los resultados que prueban que con un FD de 59, la mayor dilución, la cuantificación no se ve afectada. Y que los valores obtenidos de cada material sin importar la matriz, se encuentran dentro del intervalo de incertidumbre.

**Tabla 9. Concentración de azufre usando factor de dilución.**

Identificación	Matriz	Concentración obtenida de la regresión (mg/kg)	Factor de dilución	Concentración * FD (mg/kg)	Concentración certificada (mg/kg)
DMR 266a	Aceite mineral	336	2.9	986	1 006 ± 21
Gasolina	Gasolina	501	6.1	3069	2976 ± 217
SRM 1624d	Diesel	432	9.0	3894	3882 ± 20
Diesel	Diesel	428	10.0	4256	4208 ± 131
SRM 1619a	Combustóleo	404	18.0	7277	7250 ± 70
DMR 267a	Aceite mineral	425	23.3	9901	10 151 ± 219
DMR 268a	Aceite mineral	428	59.0	25257	25 256 ± 502

**Relación C/H.** Los resultados para el combustóleo mostraron que la diferencia de relación de C/H no es significativa al ser caracterizado a través de una curva con DBS y aceite mineral blanco. El resultado obtenido está dentro del valor certificado del MRC, ver la tabla 10.

**Tabla 10. Resultado de concentración de azufre en combustóleo caracterizado con una curva de DBS y AMB.**

Muestra	Valor certificado de azufre mg/kg	Valor obtenido mg/kg
SRM 1619a	7250 ± 70	7281

**5. CONCLUSIONES**

Después de las pruebas realizadas se considera que el método de análisis de azufre en combustibles que se realiza en el CENAM es capaz de ofrecer resultados con una exactitud de 4.2 % relativo para una concentración de 10 mg/kg y una repetibilidad de 4.9 en términos de desviación estándar relativa.

Los resultados obtenidos en este trabajo se resumen en la tabla 11.

La elaboración de una CC preparada con aceite mineral blanco y DBS puede ser utilizada en el

análisis de materiales con diferente matriz tales como el diesel, gasolina y combustóleo.

Se comprobó que la relación de C/H que tiene cada material y del cual el método ASTM 2622 hace énfasis, no ha resultado de influencia significativa como para efectuar algún tipo de corrección sobre los resultados obtenidos.

**Tabla 11. Resumen de resultado de la validación de método.**

<b>Método de medición:</b> Método para análisis de azufre total por espectrometría de fluorescencia de rayos X con calibración externa.			
Parámetro	Resultado		
Selectividad y especificidad	S K $\alpha_{1,2}$ De acuerdo a la combinación de parámetros instrumentales		
Sensibilidad	1 mg/ kg		
Límite de detección	1 mg/kg		
Límite de cuantificación	3 mg/kg		
Intervalo de trabajo	3- 50 000 mg/kg		
Intervalo lineal	5 - 1 000 mg/kg		
Exactitud	Sesgo relativo máximo de 4.2%		
Precisión	Desviación estándar relativa máxima de 4.9 %		
Robustez	Profundidad de la celda	de 3 a 12 g en concentraciones menores a 750 mg/kg	
	Estabilidad	80 días	
	Evaporación	Aceite mineral	24 hrs.
		Gasolina	inmediata
	Factor de dilución (FD)	Con un FD de 59 no se observa efecto en el resultado obtenido de cuantificación	
Relación C/H	Resultados dentro de valores certificados al ser cuantificado usando calibración con DBS y AMB, usando SRM 1619a		

El método demostró tener mejor robustez, correlación y sensibilidad al utilizar el intervalo de concentración de 3 mg/kg a 1 000 mg/kg, por lo que se propone como el mejor intervalo de trabajo. Por lo que en el análisis de muestras con concentraciones de azufre mayores a 750 mg/kg es recomendable realizar una dilución hasta estar en la parte media del intervalo de la CC anteriormente señalado.

Es importante tener en cuenta la naturaleza de la matriz especialmente en gasolinas, ya que éstas

tienen un alto grado de volatilidad por lo que es necesario realizar el análisis de inmediato para evitar que se presenten variaciones considerables de la concentración durante el análisis.

## REFERENCIAS

- [1] The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. EURACHEM Guide. 1998.
- [2] ASTM D 2622- 98 "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry".
- [3] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC); Harmonized guidelines for single-laboratory Validation of Methods of Analysis. 2002.
- [4] ISO/DIS 20884 "Petroleum products-Determination of low sulfur content of automotive fuels- Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry", 2002.
- [5] ISO/DIS 20847 "Petroleum products-Determination of the sulfur content of automotive fuels- Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry", 2002.
- [6] ASTM D4294-02 "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy".
- [7] Miller, J. Chromatography: Concepts & Contrasts John Wiley & Sons, Inc, 1988.
- [8] Bertin E. Principles and practice of X ray Spectrometric analysis. Second edition, Plenum Press. 1978.