

# Estudi d'exactitud en l'anàlisi de gasolina emprant un cromatògraf multidimensional Reformulyzer M4

Treball de Fi de Grau

Sílvia Edo Muñoz

Dirigit per la Dra. Eva Pocurull Aixala

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA i VIRGILI

Tarragona, juny del 2018



# Índex

Agraïments .....	II
Llistat d'abreviacions.....	III
Resum.....	IV
<b>1. Introducció</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Fonament teòric</b> .....	<b>4</b>
2.1. Descripció de l'equip .....	4
2.2. Descripció de l'anàlisi.....	9
2.3. Estudi d'exactitud.....	10
2.3.1. Estudi de precisió .....	10
2.3.2. Estudi de veracitat.....	14
<b>3. Part experimental</b> .....	<b>15</b>
3.1. Mostres .....	15
3.2. Mètode d'anàlisi.....	15
<b>4. Resultats i discussió</b> .....	<b>19</b>
4.1. Patró de gasolina N .....	20
4.1.1. Estudi de precisió .....	22
4.1.2. Estudi de veracitat.....	23
4.2. Mostra de gasolina 118.....	24
4.2.1. Estudi de precisió .....	25
4.2.2. Estudi de veracitat.....	29
<b>5. Conclusions</b> .....	<b>30</b>
<b>6. Bibliografia</b> .....	<b>32</b>
<b>7. Annexos</b> .....	<b>34</b>
7.1. Bibliografia .....	36

## Agraïments

En primer lloc, agrair a l'empresa Repsol S.A. i a la Universitat Rovira i Virgili l'oportunitat de realitzar l'estada de pràctiques al laboratori d'anàlisi de Repsol Petrolí. Aquesta experiència m'ha permès conèixer un nou enfocament de la Química, a nivell industrial i personal.

Donar les gràcies a Guillermo Encinas, per tota la informació i col·laboració que m'ha proporcionat en tot moment, així com a Enric Ruiz, per orientar-me i ajudar-me en els aspectes més estadístics del treball.

Agrair a tots els companys del laboratori la bona acollida que vaig rebre des del primer moment i els ànims que m'han donat al llarg de tota la meva estada amb ells, ja que m'he sentit com un membre més de la plantilla. Especialment, donar les gràcies als analistes de la sala de cromatografia per tota l'ajuda, els coneixements que m'han traspassat, la paciència que han tingut amb mi i tot el suport que m'han proporcionat.

Per acabar, agrair a la meva tutora acadèmica, l'Eva Pocurull, per tot el temps que ha dedicat al meu treball i a les seves orientacions que han permès que aquest treball fos possible. També agrair a la meva família i amics pel suport que m'han donat a l'hora de realitzar aquest treball.

## Llistat d'abreviacions

GLP	Gasos Liquats del Petroli
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
ISO	<i>International Standard Organization</i>
AENOR	<i>Asociación Española de Normalización y Certificación</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
EN	<i>European Norm</i>
ECU	<i>Electronic Computer Unit</i>
S/SL	<i>Split / Splitless</i>
EPI	Equips Protecció Individual
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
PAC	<i>Petroleum Analyzer Company</i>
INTA	<i>Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial</i>
RRF	<i>Relative Response Factors</i>
MRP	Material de Referència Primari
ARV	Valor Acceptat de Referència

## Resum

Aquest treball ha estat realitzat a la refineria de Repsol Petroli de Tarragona, en concret, a la sala de gasos del laboratori on s'analitzen les mostres mitjançant tècniques cromatogràfiques.

Les indústries petroquímiques es dediquen a refinar i transformar el cru del petroli, per obtenir productes de gran valor, un d'aquests productes són les gasolines. Aquestes s'obtenen de la destil·lació fraccionada del cru i gràcies a processos físics i químics, aconseguen adquirir les característiques necessàries per ser comercialitzades.

Per tal de comprovar que els productes presenten els paràmetres físics i químics adequats o bé la seva composició és la correcta, la refineria té un laboratori d'anàlisi. Aquest laboratori determina i garanteix que els productes compleixen amb les especificacions de qualitat que es demanen, seguint com a criteri les normes establertes per organismes de normalització com ara ASTM, ISO o AENOR.

En el cas de les gasolines, un dels anàlisis que es duu a terme al laboratori és la determinació de la seva composició mitjançant un GC multidimensional. Aquest equip permet separar cada grup d'hidrocarburs i a la vegada, dins de cada grup, separa els diversos compostos segons el seu nombre de carbonis.

La finalitat d'aquest treball és determinar la precisió del mètode analític, que s'utilitza per identificar i quantificar les gasolines, i comparar aquests resultats amb els que estableix la norma internacional EN ISO 22854. També es vol determinar la veracitat del mètode comparant els valors obtinguts amb els valors que estableix la norma mencionada.

S'utilitzen dues mostres, una correspon a una gasolina d'un exercici interlaboratori i l'altra una gasolina que s'utilitza per verificar l'equip. Als resultats obtinguts, se'ls hi apliquen diferents tests estadístics per aconseguir l'objectiu proposat. Gràcies a aquests tests, es conclou que el mètode analític és precís però no veraç, i per tant, tampoc és exacte.

## Abstract

This work has been done at the Repsol Petroleum refinery in Tarragona, specifically, in the gas room of the laboratory where samples are analyzed using chromatographic techniques.

Petrochemical industries are devoted to refine and transform crude petroleum, to obtain products of great value, one of these products are gasolines. These are obtained from fractional distillation of crude oil and thanks to physical and chemical processes; they acquire the necessary characteristics to be marketed.

In order to verify physical and chemical parameters or the composition of the products, the refinery has an analysis laboratory. This laboratory determines and ensures that the products comply with the quality specifications requested, following the approach established by international standards.

One analysis that is carried out in the laboratory for gasoline is the determination of its composition using a multidimensional GC. This instrument allows separating each group of hydrocarbons and at the same time, within each group, separating the different compounds according to their carbon numbers.

The purpose of this work is to determine the accuracy of the analytical method, which is used to identify and quantify gasoline, and to compare these results with those established by international standard EN ISO 22854. Also, it determines the veracity of the method by comparing the values obtained with the values established by the standard mentioned before.

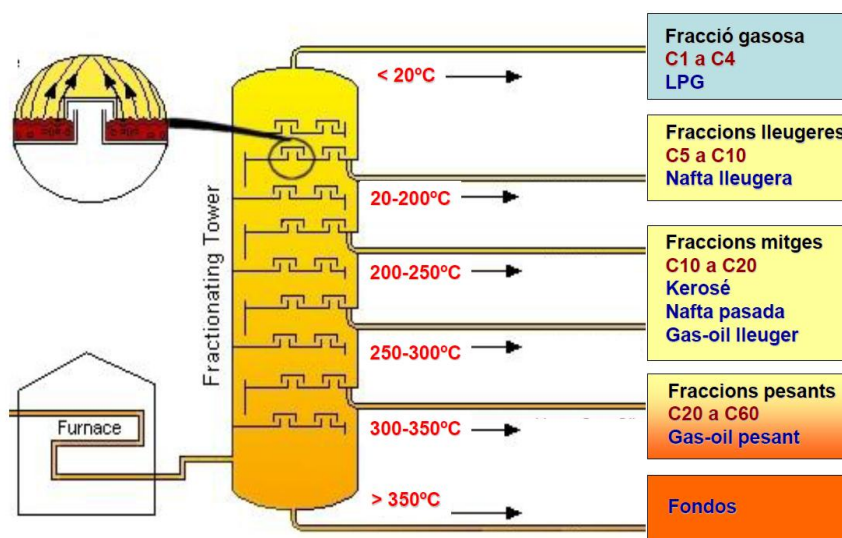
Two samples were used, one is a gasoline of an interlaboratory test and the other is a gasoline used to verify the equipment. For the results that are obtained, different statistical tests are applied to achieve the aim proposed. Thanks to these tests, it is concluded that the analytical method is accurate but not truthful, and therefore, it is not exact.

## 1. Introducció

Repsol S.A. és una multinacional energètica dedicada a l'exploració, producció, refinatge i transformació química del petroli i del gas per a la seva posterior venda. L'exploració se centra en la identificació de possibles acumulacions de petroli i gas mitjançant estudis que avaluin la localització i volum potencial dels hidrocarburs. El següent pas és la seva extracció i tractament per la posterior comercialització del cru i del gas.

L'empresa està formada per cinc refineries arreu del territori espanyol on es distribueix el cru obtingut i el comprat al mercat mundial de crus, per tal de refinar-los i transformar-los en productes de gran valor. Aquestes refineries es troben a Bilbao, Cartagena, La Coruña, Puertollano i Tarragona. Una vegada arriba a les refineries corresponents, aquestes es dediquen a transformar les matèries primeres en productes de major qualitat, mitjançant processos físics i químics. Posteriorment, aquests compostos passen a l'àrea de Química on es produeixen i comercialitzen una gran varietat de productes derivats de la petroquímica.<sup>1</sup>

Repsol Petroli és la refinaria situada a Tarragona. En aquesta es duu a terme la destil·lació fraccionada del cru, mitjançant columnes de destil·lació i escalfant a una temperatura constant, i s'obtenen diferents derivats segons el seu punt d'ebullició i la seva densitat tal com es veu en la Il·lustració 1. Aquests productes es fan passar per processos de conversió com el reformat, el *hydrocracking* o el *visbreaking* per tal d'aconseguir productes comercials amb diferent estructura molecular, com per exemple asfalts, gasoils, fueloils, nafes, gasolines, etilens, propilens, butans o gasos líquids del petroli (GLP).<sup>2</sup>



Il·lustració 1. Fraccions que s'obtenen de la destil·lació fraccionada del cru.

Els productes han de complir unes especificacions, respecte els compostos que contenen o segons paràmetres físics i químics, per ser exportats del complex. Per



aquest motiu la refinaria té un laboratori d'anàlisi, que avalua aquests paràmetres i certifica els resultats segons normes establertes per organismes de normalització internacionals o regionals com ASTM, ISO o AENOR.

Un dels productes més sol·licitats de la refinaria són les gasolines per utilitzar-les com a combustibles d'automoció.<sup>2</sup> Aquestes s'obtenen mitjançant un procés de *blending*, que consisteix en la formulació final de la composició del producte desitjat. En el cas de les gasolines, es combinen compostos saturats, olefínics, aromàtics i oxigenats, obtinguts en diferents etapes del refinament, dins de l'interval d'ebullició dels 40-120°C, amb l'objectiu d'obtenir la composició final òptima. Aquest procés es duu a terme en dues etapes: primer barrejant els crus disponibles per aconseguir una matèria primera, amb les característiques necessàries pel seu processament i obtenció dels productes desitjats, i segon, al final del procés de refinat, barrejant les corrents de procés amb l'objectiu d'aconseguir productes comercials amb les especificacions desitjades.

En el laboratori, per tal de determinar la composició de les gasolines, s'utilitza un equip multidimensional anomenat Reformulyzer, basat en la cromatografia de gasos amb un detector d'ionització de flama (GC-FID).<sup>3</sup> Segueix la norma internacional EN ISO 22854 sobre la determinació d'hidrocarburs i oxigenats en gasolines per a motors automobilístics amb el mètode de cromatografia de gasos multidimensional.<sup>3,4</sup>

La cromatografia multidimensional és el procés de separació en el qual una mostra es sotmet a una sèrie de separacions cromatogràfiques, cadascuna de les quals actua sobre tots o una part dels components separats en el pas cromatogràfic anterior i aquestes difereixen en la seva selectivitat i/o capacitat relativa de separació.<sup>5</sup>

La implementació del GC multidimensional ha estat centrada essencialment en dues àrees: incrementar la capacitat del sistema de separar els diversos pics cromatogràfics, i incrementar la velocitat de l'anàlisi en el sistema de separació. D'aquesta manera, s'aconsegueix una eficient separació i una caracterització més completa de mostres amb compostos volàtils i semivolàtils.

Totes les separacions multidimensionals presenten una característica en comú, els anàlisis passen per dos o més etapes de separació independents, aquestes corresponen a columnes cromatogràfiques amb fases estacionàries de diferent selectivitat, on els compostos es van separant en el transcurs del temps de l'anàlisi, i segueixen separats fins que el procediment no s'ha acabat completament. D'aquesta manera s'aconsegueix l'eficient separació d'aquests anàlisis.<sup>6,7a</sup>

A finals dels anys 60, es va utilitzar per primera vegada un model de GC bidimensional per l'anàlisi del cru i els productes del refinament del petroli, com per exemple les gasolines. Aquestes són mostres que poden estar formades per uns mil compostos aproximadament, els quals són difícils de separar mitjançant tècniques

cromatogràfiques més senzilles. Encara que s'utilitzin columnes capil·lars amb milers de plats, no són suficients per millorar-ne la resolució. Per aquest motiu, era difícil la caracterització amb exactitud de la seva composició i va ser necessari el desenvolupament del GC multidimensional.<sup>7b</sup>

S'ha trobat altres mètodes que també permeten caracteritzar els compostos presents en les gasolines. Aquests mètodes es basen, primer, en una extracció en fase sòlida (SPE), una separació amb adsorbents com la sílica gel o l'alúmina, o bé amb solvents d'elució per tal de separar la mostra en compostos saturats, aromàtics i polars. I en segon lloc, cadascuna d'aquestes fraccions de compostos, s'analitza utilitzant tècniques analítiques com mètodes gravimètrics, la cromatografia de gasos (GC), la cromatografia de líquids (LC), l'espectroscòpia d'infraroig (IR), la ressonància magnètica nuclear (NMR) i l'espectroscòpia ultraviolada (UV) i fluorescència.

Els mètodes gravimètrics i els mètodes amb IR són mètodes no específics per determinar els d'hidrocarburs totals en les mostres, per contra, els mètodes cromatogràfics permeten determinar la concentració dels compostos individuals d'interès i/o els hidrocarburs específics. Els mètodes no específics requereixen menys preparació, menys temps d'anàlisi i no són cars d'utilitzar, però normalment s'utilitzen com a eines de comprovació perquè no determinen la concentració de cada compost.

De totes aquestes tècniques, la GC capil·lar d'alta resolució amb un detector d'ionització de flama (FID) i la GC capil·lar combinada amb un detector d'espectrometria de masses (MS), eren les més utilitzades.<sup>8</sup> Actualment, la GC multidimensional és la tècnica que més s'utilitza a nivell industrial.

L'objectiu del treball és realitzar l'estudi d'exactitud del mètode analític usat per a l'anàlisi de gasolines, mitjançant un cromatògraf multidimensional Reformulyzer M4, i la comparació amb els valors indicats a la norma EN ISO 22854.

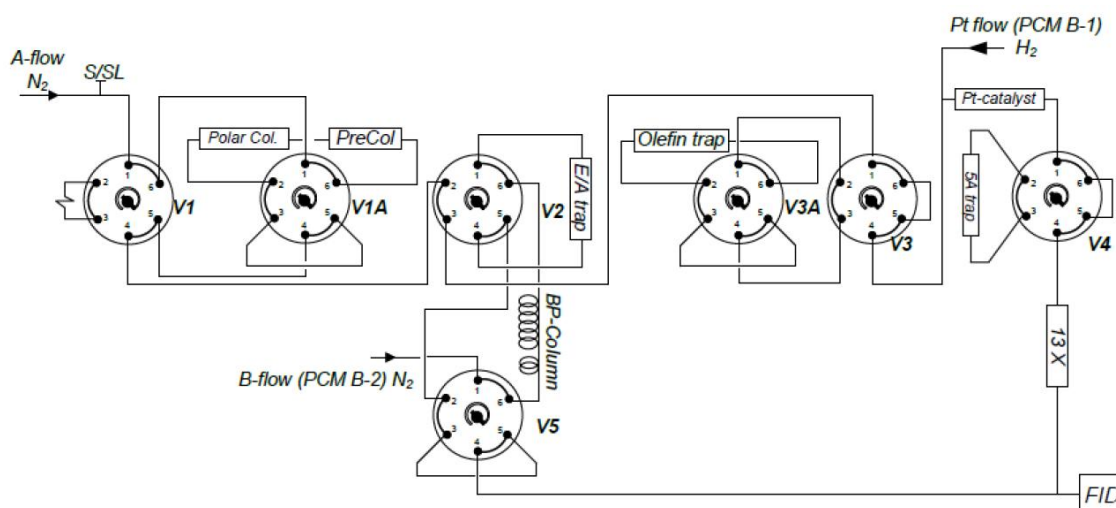
Aquest estudi es basa en dos conceptes: la precisió i la veracitat. S'avaluarà la precisió del mètode mitjançant la determinació de la repetibilitat i reproductibilitat, comparant-ho amb els valors que estableix la norma. També es determinarà la veracitat del mateix mètode, i es compararà amb la norma esmentada.

## 2. Fonament teòric

### 2.1. Descripció de l'equip

L'equip Reformulyzer M4 és un GC multidimensional que s'utilitza per la determinació de compostos presents en mostres complexes com gasolines o naftes. Presenta un sistema de columnes, vàlvules i trapes, que li permeten separar cada grup d'hidrocarburs i a la vegada dins de cada grup, segons el seu nombre de carbonis. També permet identificar compostos oxigenats com alguns èters i alcohols que pugin trobar-se a les mostres. D'aquesta manera proporciona uns resultats molt complets.

Està format per dos mòduls: un cromatògraf de gasos amb un detector d'ionització de flama (GC-FID) i una unitat electrònica addicional (ECU).<sup>9</sup> A continuació, a la Il·lustració 2, es mostra un esquema de l'equip, i a la Il·lustració 3, es pot veure una fotografia de l'equip des de fora.



**Il·lustració 2.** Esquema del GC multidimensional Reformulyzer M4. En l'esquema els conceptes fan referència a: *Polar Col.* = Columna Polar; *PreCol* = Pre-Columna; *E/A trap* = Trampa d'èters/alcohols; *BP-Column* = Columna Boiling Point; *Olefin trap* = Trampa d'olefines; *Pt-catalyst* = Columna catalitzador de platí; *5A trap* = Trampa 5A; *13X* = Columna 13X; *V* = Vàlvula.



**Il·lustració 3.** Fotografia del GC multidimensional Reformulyzer M4.

El primer mòdul és el GC-FID, de la marca *Agilent Technologies* 7890B, aquest està format per diversos components tal com s'indica en la Taula 1.

Les dues columnes que es troben al mòdul del GC-FID són la *Polar Col.* (Columna Polar) i la *BP-Column* (Columna Boiling Point). La *Polar Col.* està situada a l'inici del pas de la mostra i s'encarrega de retenir els compostos aromàtics, per tal de retardar-ne la seva elució. És una columna microempaquetada polar, amb una fase estacionària líquida de cianopropil-polidimetilsiloxà anomenada OV 275, la seva temperatura màxima és 240°C.<sup>10,11</sup> Aquesta columna es troba dins d'una caixa sobre del forn, tal com s'indica en la Il·lustració 3, amb una temperatura controlada de 140°C. La *BP-Column* s'encarrega de separar els compostos segons el seu punt d'ebullició. Aquesta columna es troba dins del forn, per aquest motiu estarà sotmesa al gradient de temperatura del forn, i gràcies a aquest fet es mantindrà controlada la seva temperatura.

**Taula 1.** Components del mòdul GC-FID del cromatògraf multidimensional Reformulyzer M4.

ELEMENT	TIPUS	CARACTERÍSTIQUES
Portal d'injecció	Injector <i>split-splitless</i> (S/SL), en el mode <i>Split</i>	<i>Split</i> ratio → 25:1 <i>Split</i> flux → 150 mL/min T: 250°C
Gas portador	Nitrogen, N <sub>2</sub>	
<i>Polar Col.</i>	2m x 200µm, columna microempaquetada amb OV 275	T de la caixa: 140°C
<i>BP-Column</i>	15m x 320µm x 1.8µm, columna capil·lar polar	Es troba dins del forn
Forn		Elució amb programació de temperatura
Detector	FID	T: 300°C Flux d'aire: 350 mL/min Flux d'H <sub>2</sub> : 35 mL/min Flux d'N <sub>2</sub> : 30 mL/min

Tal com es pot veure en la Il·lustració 2, s'utilitzen diversos gasos dins del GC multidimensional Reformulyzer M4. El gas portador és  $N_2$ , aquest es barreja amb la mostra i s'encarrega de transportar-la sense interaccionar amb ella. Un altre gas que s'utilitza és el  $H_2$ , la seva funció és la hidrogenació de les olefines a l'interior de la *Pt-catalyst* (Columna catalitzador de platí). A més, el sistema presenta un detector FID el qual s'alimenta de tres gasos diferents, els dos mencionats anteriorment i aire sintètic. El FID utilitza el gas  $N_2$  com a *make up gas*, és a dir, per aconseguir el flux total necessari per funcionar. S'alimenta del  $H_2$  i de l'aire sintètic per tal de produir la flama que ionitzarà els compostos.

El  $H_2$  i el  $N_2$  es barregen amb la mostra, per això es necessari que siguin molt purs, ja que sinó podrien contaminar-la. Per aquest motiu abans que entrin al GC, es fan passar per dos filtres diferents: el *Big Universal Trap* i el *Gas Clean Filter System*. També s'utilitzen filtres per no malmetre la columna, ni obtenir molt de soroll de fons al cromatograma. Les fotografies d'aquests filtres utilitzats es poden veure en la Il·lustració 4.

L'aire sintètic no passa prèviament per un filtre perquè no es barreja amb la mostra, sinó que s'utilitza per proporcionar l'oxigen necessari per la combustió al FID. Si aquest gas presentés impureses, al produir-se la combustió s'evaporarien i no quedarien detectades.



**Il·lustració 4.** Filtres. A l'esquerra el *Big Universal Trap* i a la dreta el *Gas Clean Filter System*.<sup>13,15</sup>

Primer, els gasos  $H_2$  i  $N_2$  passen cadascun per un *Big Universal Trap*, aquest és un filtre d'acer inoxidable específic per cada tipus de gas portador diferent, equipat amb 40 micres d'acer inoxidable pel control de partícules com  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  i hidrocarburs que s'acumulen en concentracions relatives als 100 ppb. Qualsevol humitat o oxigen que s'introdueixi a la corrent del gas, degut a una filtració, serà extreta mitjançant la trampa fins que aquesta caduqui o es satura. Aquesta trampa té una pressió màxima de 500 psig i un flux màxim de 8 L/min.<sup>12,13,14</sup>

Seguidament els gasos passen pel *Gas Clean Filter System*, aquest està format de dos elements: les connexions i els filtres. Les connexions són dos connectors que permeten l'entrada i la sortida de les línies de gas, gràcies a dues vàlvules que estan instal·lades. Els filtres estan fabricats de policarbonat pesat, formats per un únic filtre combinat que extreu l'aigua, l'oxigen i els compostos orgànics. Aquests filtres són indicadors sensibles dels canvis de color ja que en presència d'oxigen passen de verd a gris i en presència d'humitat passen de verd a marró pàl·lid. Gràcies a la seva utilització es redueix el risc de malmetre la columna, perdre sensibilitat i produir la inactivitat de l'equip GC multidimensional Reformulyzer M4.<sup>15</sup>

Aquests elements presenten una vida útil determinada, quan el *Gas Clean Filter System* presenta el canvi de coloració, és indicador que el *Big Universal Trap* no absorbeix de manera adequada i per tant, s'han de canviar els dos filtres. En cas que aquest fenomen no es produís, cada filtre té la seva data de caducitat i quan aquesta data arriba es canvien.

El segon mòdul és la ECU, on s'hi troben 6 trampes que permeten la separació dels grups d'hidrocarburs. Cada trampa presenta unes característiques que li permeten dur a terme una funció concreta, tal com es pot observar en la Taula 2. La funció general és la d'adsorció o retenció de compostos, això els suposa uns canvis de temperatura ràpids, per tal de que es produeixi la desorció dels compostos, i per aquest motiu tenen uns ventiladors per fer baixar ràpidament l'elevada temperatura que assoleixen. A totes les trampes n'hi ha, excepte al catalitzador de platí, que no presenta canvis de temperatura, ja que la seva funció és hidrogenar les olefines i aquesta reacció es duu a terme a temperatura constant.

Cal especificar que la fase estacionària d'algunes trampes que formen el ECU, així com de la *BP-Column*, són secret professional de la casa comercial PAC, per això no es poden fer menció en el treball, ja que no es coneixen aquestes dades.

La columna 13X i la *5A trap* (Trampa 5A) són columnes empaquetades les quals presenten una fase estacionària sòlida inorgànica de zeolites. La composició de les zeolites de la fase estacionària de la columna 13X és  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  en proporció 1:1:3; aquestes estan hidratades per tant també tindran aigües en l'estructura. La composició de la fase estacionària de la *5A trap* és  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , en proporció 0.80: 0.20: 1: 2.0 i les aigües estructurals, els cations divalents de calci col·locats al lloc dels cations de sodi proporcionen l'obertura aproximada de 5Å, la qual permet excloure les molècules de major diàmetre, i d'aquesta manera separa les n-parafines de les iso-parafines o els hidrocarburs cíclics.<sup>11,16</sup>

La columna *Pt-catalyst* és una columna empaquetada amb una fase estacionària sòlida d'alúmina, aquesta presenta un petit percentatge (<5%) de Pt.

**Taula 2.** Trampes del mòdul ECU del cromatògraf multidimensional Reformulyzer M4.

NOM	TIPUS	FUNCIÓ
<i>PreCol</i> (Pre-Columna)	0.2m x 2.0mm, columna empaquetada polar	Retenció d'alcohols i compostos aromàtics molt polars
<i>E/A trap</i> (Trampa d'èters i alcohols)	0.3m x 2.5mm, columna empaquetada polar	Adsorció de compostos aromàtics i separació d'hidrocarburs dels èters
<i>Olefin trap</i> (Trampa d'olefines)	0.3m x 2.5mm, columna empaquetada	Adsorció d'olefines per separar-les dels compostos saturats
<i>5A trap</i>	0.1m x 2.5mm, columna empaquetada amb zeolites	Adsorció de n-parafines separant-les de les iso-parafines
13X	1.8m x 1.7mm, columna empaquetada amb zeolites	Separació de naftens i parafines segons el número de carbonis
<i>Pt-catalyst</i>		Hidrogenació d'olefines

Com s'ha indicat anteriorment, el sistema permet la separació dels components de les gasolines gràcies a les columnes, trampes i vàlvules de que consta. Les vàlvules presenten dues posicions de treball, aquestes s'utilitzen per permetre o retenir el pas, així com per canviar de direcció. D'aquesta manera condueixen la mostra cap a qualsevol part del sistema del que consta el GC multidimensional Reformulyzer M4. Cadascuna de les vàlvules es troba associada a unes columnes o trampes concretes, tal com es pot observar en la Taula 3.

**Taula 3.** Vàlvules del GC multidimensional Reformulyzer M4.

VÀLVULA	CONTROL	ACTIVA	INACTIVA
V1	<i>Polar Col. i PreCol</i>	Flux directe	Flux invers
V1A	<i>Polar Col. i PreCol</i>	Pas del flux de la mostra	Sense flux
V2	<i>E/A trap</i>	Canal B	Canal A
V3	<i>Olefin trap</i>	Flux directe	Flux invers
V3A	<i>Olefin trap</i>	Sense flux	Pas del flux de la mostra
V4	<i>5A trap</i>	Sense flux	Pas del flux de la mostra
V5	<i>BP-Column</i>	Flux directe	Flux invers

El GC multidimensional Reformulyzer M4 separa i determina els diferents grups d'hidrocarburs que continguin les mostres complexes: gasolines o naftes. El software presenta diferents mètodes d'anàlisi, a escollir segons les característiques dels productes, per tal de determinar de forma complerta els compostos que es troben.

Cada mètode d'anàlisi utilitza unes o altres trampes i vàlvules, segons les funcions i característiques d'aquestes, de tal manera que la mostra fa un recorregut diferent segons aquests factors. En la Taula 4, es mostren els diferents mètodes d'anàlisi que

presenta l'equip i els compostos que determina cadascun d'aquests. En el cas d'aquest treball, l'únic mètode d'anàlisi que es farà servir és el mètode Gasolina, perquè és el més adequat segons les característiques de les mostres, ja que contenen compostos saturats, insaturats, oxigenats i aromàtics, però no és necessari determinar quantitativament el percentatge de n-parafines o iso-parafines, així com de n-olefines o iso-olefines.

**Taula 4. Modes d'anàlisi del GC multidimensional Reformulyzer M4.**

MÈTODES D'ANÀLISIS	COMPOSTOS DETERMINATS
PNA	Parafines, naftens i aromàtics
PONA	Parafines, naftens, olefines i aromàtics
PIPNA	Iso-parafines, naftens, n-parafines i aromàtics
OPNA	Oxigenats, parafines, naftens i aromàtics
Gasolina = OPONA	Oxigenats, parafines, naftens, olefines i aromàtics
PIANO	Iso-parafines, naftens, n-parafines, olefines i aromàtics
PIONA	Iso-parafines, naftens, n-parafines, iso-olefines, n-olefines i aromàtics
OPIONA	Oxigenats, iso-parafines, naftens, n-parafines, iso-olefines, n-olefines i aromàtics

## 2.2. Descripció de l'anàlisi

La mostra, d'acord amb el mètode d'anàlisi Gasolina, s'introdueix a través del portal d'injecció, allà es vaporitza i entra en el sistema cromatogràfic. Primer es troba amb les vàlvules V1 i V1A, les quals deixen passar la mostra fins a la *Pre-Column*. Aquesta reté els alcohols i els compostos aromàtics més pesants degut a l'afinitat que presenta amb les substàncies més polars. La resta de components de la mostra passen a la *Polar Col.*, on queden retinguts els compostos aromàtics restants i els polinaftens. La mostra continua el seu pas cap a la *E/A trap* la qual adsorbeix els èters o qualsevol compost polar que no hagi estat retingut abans. Seguidament, es troba la *Olefin trap* la qual reté compostos insaturats. Els compostos saturats passen a la columna 13X, aquesta separa segons els punts d'ebullició dels composts ja que són proporcionals al número de carbonis i per últim, queden detectats al FID.

D'aquesta manera s'obté en el cromatograma la primera fracció provinent de la columna 13X corresponent als naftens i les parafines. Per procedir amb la desorció de la resta de compostos es produeix un canvi en la posició d'algunes vàlvules i augmenta la temperatura de la *E/A trap* per tal d'alliberar aquests compostos cap a la *BP-Column*. Aquesta columna també separa segons els punts d'ebullició dels compostos i d'aquesta manera queden detectats al FID en funció del nombre de carbonis.

A continuació, es procedeix a la desorció de les olefines. Aquestes passen a la columna 13X que les separa i les transmet al FID. Seguidament, elueix la primera fracció



provinent de la *Polar Col.*, els compostos passen a la *E/A trap* i es produeix la seva desorció cap a la *BP-Column* per tal de ser separats i detectats al FID. Es produeixen canvis de vàlvules i la desorció de la segona fracció d'aromàtics pesants juntament amb els alcohols, els quals provenen de la *PreCol*, cap a la *E/A trap*. Aquesta reté la fracció de compostos aromàtics i alcohols, els elueix cap a la *BP-Column*, i aquesta els separa segons el seu punt d'ebullició cap al detector FID.

Així doncs, el sistema separa cada grup d'hidrocarburs segons el seu punt d'ebullició i alhora, separa per compostos, per tal de poder identificar i quantificar cada compost. El temps d'anàlisi total és de 42 min.<sup>3,9</sup>

### 2.3. Estudi d'exactitud

Es pot definir l'exactitud com "la proximitat en la concordança entre el resultat d'un assaig i el valor de referència acceptat". Aquest terme és la suma de dos conceptes: veracitat i precisió, la qual cosa implica una combinació d'errors sistemàtics i aleatoris.<sup>17,18</sup> Aquests dos tipus d'errors poden trobar-se independentment uns dels altres.<sup>19</sup>

En el treball es durà a terme l'estudi d'exactitud del mètode analític, és a dir, s'aplicaran els tests estadístics per determinar la seva precisió i veracitat, mitjançant l'anàlisi de dues mostres de gasolina diferents.

#### 2.3.1. Estudi de precisió

Segons la norma ISO 5725, s'entén com a precisió: "el grau de concordança entre assaigs independents obtinguts sota unes condicions estipulades".<sup>17</sup> Aquestes condicions depenen de diferents factors com el laboratori, l'analista, l'equip i la seva calibració, l'ambient i el dia en que es realitzi l'assaig.

Existeixen tres tipus de precisió:

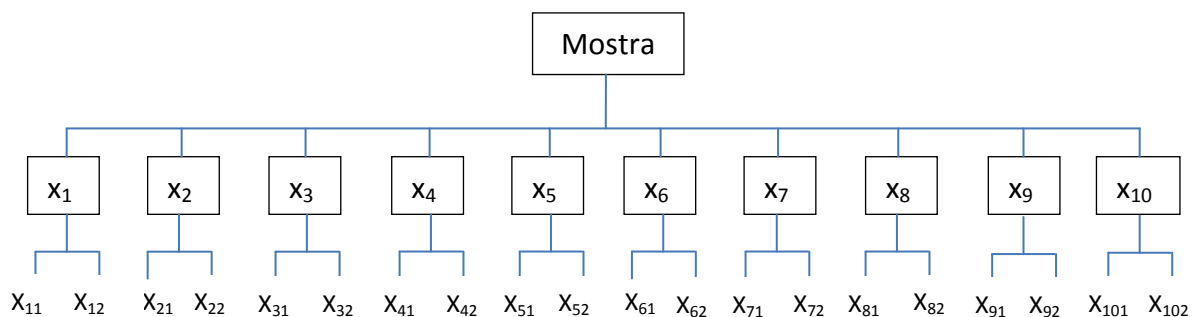
- Repetibilitat → menor variabilitat dels resultats, les anàlisis es realitzen pel mateix analista, amb el mateix equip, en les mateixes condicions i en un temps curts.
- Precisió intermèdia → les anàlisis es realitzen totes en el mateix laboratori canviant altres factors que afecten al resultat, com per exemple els dies dels assaigs, l'analista, l'equip o la calibració de l'equip.
- Reproductibilitat → major variabilitat dels resultats, les anàlisis es realitzen en diferents laboratoris i en condicions diferents de tots els factors.

Per això generalment es realitza un estudi de precisió efectuant el càlcul de la repetibilitat i la reproductibilitat, ja que són les dues mesures de precisió extremes.

Tal com s'ha definit la reproductibilitat, un dels possibles mètodes per determinar-la és mitjançant un exercici interlaboratori.<sup>20c</sup> Per aquest motiu, una de les mostres que s'analitzaran és d'un exercici interlaboratori realitzat per l'INTA (*Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial*) el primer quadrimestre de l'any 2018.<sup>21</sup> D'aquesta manera, gràcies als resultats que proporciona aquest estudi, es podrà calcular la reproductibilitat del mètode analític. A més, també es realitzarà, amb aquesta mostra, el càlcul de la repetibilitat i la precisió intermèdia, comparant els resultats amb els que proporciona la norma indicada. Els valors de repetibilitat i reproductibilitat que estableix la norma es troben en la Taula 4a de l'apartat d'Annexos del treball.

Per l'altra mostra escollida, un patró de gasolina que s'utilitza per verificar l'equip, el càlcul de la reproductibilitat no es pot realitzar perquè no és possible variar tots els factors que afecten a les mesures dels resultats. Per aquest motiu, es calcularà i compararà el valor de la precisió intermèdia, variant el factor dia, amb el valor de la reproductibilitat donat per la norma establerta. A més, es realitzarà el càlcul de la repetibilitat comparant el resultat amb la norma.

Per realitzar aquest estudi, se segueix un mètode d'anàlisi anomenat disseny jeràrquic (tal com es mostra en l'Esquema 1) el qual es basa en l'anàlisi, per duplicat, de mostres durant un període d'entre 7 i 10 dies consecutius, en un mateix laboratori i en les mateixes condicions.



**Esquema 1.** Disseny d'experiments durant 10 dies ( $x_i$ ) amb 2 rèpliques ( $x_{ij}$ ) cada dia.

Una vegada obtinguts els resultats, és necessari comprovar que aquests segueixen una tendència i no difereixen significativament de la resta. Per aquest motiu, es realitza un test estadístic per detectar els punts discrepants i determinar si cal contemplar-los en l'anàlisi de la variància. Segons la norma ISO 5725, el test d'*outliers* que millor s'ajusta en la detecció dels punts discrepants és el test de Grubbs.<sup>17</sup> Aquest es realitza amb l'Equació 1:

$$G_{\text{cal}} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} \quad (1)$$

En aquesta expressió on es calcula la  $G_{\text{cal}}$ , el terme  $x_i$  correspon al valor sospitós, el terme  $\bar{x}$  correspon a la mitjana de tots els resultats i el terme  $s$  és la desviació estàndard global.<sup>20a</sup>

El primer pas és ordenar els valors del més petit al més gran, així es poden observar quins són els que difereixen més significativament. Generalment, s'agafen com a valors discrepants els resultats que es troben als extrems, una vegada ordenats. Així doncs en el treball s'ha escollit el mateix criteri.

Una vegada calculat el valor de  $G_{cal}$ , aquest es compararà amb el valor tabulat. El valor tabulat s'obté de la Taula 1a. de l'apartat d'Annexos del treball, d'una cua per  $n=20$ , corresponent al número de mostres i un nivell de significança  $\alpha$  del 95%. Si el valor tabulat és més gran que el  $G_{cal}$ , el punt no és discrepant; si pel contrari el valor  $G_{cal}$  és més gran que el valor tabulat, el punt sí és discrepant.

Per últim, es realitza l'anàlisi de variància (ANOVA). Aquest és un test estadístic basat en diverses etapes. Es calcula la suma de quadrats, els graus de llibertat i els quadrats mitjans, amb les equacions que es troben a la Taula 5, del total, entre grups i dins dels grups. Aquests grups representen els dies que ha durat el període d'experimentació.

**Taula 5.** Equacions per realitzar el test ANOVA.

FONT	SUMA DE QUADRATS	GRAUS DE LLIBERTAT	QUADRATS MITJANS
Entre grups	$SS_A = \sum_{k=1}^K n_k (\bar{x}_k - \bar{\bar{x}})^2$	K-1	$MS_A = \frac{SS_A}{K-1}$
Dins dels grups	$SS_R = \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ik} - \bar{x}_k)^2$	N-K	$MS_R = \frac{SS_R}{N-K}$
Total	$SS_T = \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ik} - \bar{\bar{x}})^2$	N-1	$MS_T = \frac{SS_T}{N-1}$

En la Taula 5, es troba:

- K, correspon al nombre de grups, en aquest cas els 10 dies d'experimentació.
- N, correspon al nombre total de mostres, en aquest cas 20.
- $n_k$ , correspon al nombre de repeticions en cada grup, en aquest cas 2.
- $SS_A$ , representa la suma de quadrats entre grups degut al efecte del factor estudiat, en aquest cas els dies. Correspon a la diferència entre la mitjana grupal i la total.
- $MS_A$ , representa el quadrat mitjà entre grups, el qual s'associa a la variància entre dies.

- $SS_R$ , representa la suma de quadrats dins dels grups, correspon a la diferència entre els valors individual i la mitjana grupal.
- $MS_R$ , representa el quadrat mitjà dins dels grups que s'associa a la variància de la repetibilitat.
- $SS_T$ , representa la suma de quadrats total, correspon a la diferència entre els valors individuals i la mitjana total, és la suma de  $SS_R$  i  $SS_A$ .
- $MS_T$ , representa el quadrat mitjà total, corresponen al quocient entre  $SS_T$  i el nombre total de mostres menys una.<sup>20b, 22</sup>

A partir d'aquesta informació, s'associa el valor de  $MS_R$  amb la variància de la repetibilitat ( $s_r^2$ ), i mitjançant les Equacions 2 i 3, es calcula la variància de la precisió intermèdia ( $s_I^2$ ). Es calculen les desviacions estàndards d'aquests termes, sabent que la variància és l'arrel quadrada de la desviació estàndard ( $s_r$  i  $s_I$ ).<sup>20c</sup>

$$s_{\text{sèrie}}^2 = \frac{MS_A - MS_R}{N} \quad (2)$$

$$s_I^2 = s_{\text{sèrie}}^2 + s_r^2 \quad (3)$$

A continuació, aplicant l'Equació 4, s'obté el límit de repetibilitat ( $r$ ) i de reproductibilitat ( $R$ ).<sup>20d</sup> Aquests valors es comparen amb la repetibilitat i la reproductibilitat de la norma per tal de comprovar si el mètode és precís, seguint el criteri que es mostra en l'Equació 5.

$$r = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot s_r ; R = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot s_I \quad (4)$$

$$r < r_{\text{norma}} ; R < R_{\text{norma}} \quad (5)$$

El test ANOVA realitza com a últim punt la comparació entre  $MS_A$  i  $MS_R$  emprant un test F per tal de concloure si existeixen o no diferències significatives entre les mitjanes. L'estudi de precisió no té com a objectiu aquesta comparació i per aquest motiu no es durà a terme.

Es pot realitzar el càlcul de la reproductibilitat a la mostra de gasolina provinent de l'exercici interlaboratori, gràcies als resultats que s'han obtingut de l'informe de l'aquest exercici realitzat per l'INTA.<sup>21</sup>

Per realitzar aquesta part, primer es determina si hi ha punts discrepants mitjançant el test de Grubbs, aplicant l'Equació 1, i si el test donés afirmatiu, s'eliminarien els *outliers*.

Cada laboratori ha realitzat un únic resultat, sense rèpliques, per aquest motiu es calcula la desviació estàndard dels resultats. S'aplica l'Equació 4 per obtenir el límit de reproductibilitat ( $R$ ), i es compara amb el valor de la norma seguint el criteri de l'Equació 5. Amb aquest procés, es podrà determinar si la reproductibilitat de l'exercici interlaboratori compleix la norma EN ISO 22854.

Un altre test estadístic que és possible realitzar, gràcies als resultats de l'estudi interlaboratori, és el mètode del z-score. Aquest test s'utilitza per comparar laboratoris entre sí i determinar si els resultats que proporcionen són estadísticament bons dins de la mitjana, és a dir, si formen part de la distribució normal amb mitjana  $\bar{x}$  i desviació estàndard  $s$  del conjunt de resultats, aplicant l'Equació 6.

$$z = \frac{x - \bar{x}}{s} \quad (6)$$

En l'equació, el terme  $x$  correspon al resultat obtingut per un laboratori, el terme  $\bar{x}$  correspon a la concentració verdadera de l'anàlit o a la mitjana total, i el terme  $s$  correspon a la desviació estàndard.

Com a criteri per determinar si els resultats són bons dins d'una mitjana, el valor de z-score obtingut ha de ser menor o igual a 2. Si aquest valor es troba entre 2 i 3, és mitjanament acceptable; si el valor és superior a 3, és inacceptable.<sup>20e</sup>

### 2.3.2. Estudi de veracitat

La norma ISO 5725 defineix la veracitat com "el grau de concordança entre el valor mitjà obtingut a partir d'una sèrie de resultats d'assaigs i un valor de referència acceptat". Per tant, es podrà dir que un resultat és veraç si està lliure d'errors sistemàtics, aquest fet es verifica utilitzant referències com poden ser materials de referència certificats o resultats d'estudis interlaboratoris.<sup>19</sup>

Per tal de determinar la veracitat del mètode analític, es calcula la diferència entre la mitjana obtinguda i el valor acceptat de referència (ARV). Aquest valor resultant ha de ser menor o igual a la tolerància admesa; tal com es mostra en l'Equació 7. La tolerància admesa és la incertesa de la reproductibilitat ( $U_R$ ), aquesta es calcula mitjançant l'Equació 8.

$$|\bar{y} - \text{ARV}| \leq U_R \quad (7)$$

$$U_R = \frac{R_{\text{norma}}}{\sqrt{2}} \quad (8)$$

### 3. Part experimental

És necessari fer constar, que per la realització de les tasques de laboratori, s'utilitzen els EPI's que són: bata, ulleres, guants i sabates de seguretat.

#### 3.1. Mostres

Les dues mostres que s'analitzen són: una gasolina d'un estudi interlaboratori realitzat per l'INTA el primer quadrimestre de l'any 2018 anomenada "gasolina 118" i una gasolina que s'utilitza per verificar l'equip anomenada "gasolina N".

La gasolina N és un patró comercial que s'utilitza com a material de referència primari (MRP) ja que està certificat que proporciona els valors específics de referència amb la seva incertesa associada per l'entitat corresponent.

Cada mostra es col·loca en un vial de 2 mL encapsulat i es deixa en la safata de l'autoinjector. Cada dia, quan finalitza l'anàlisi per duplicat, la mostra es torna a encapsular i es deixa a la nevera per tal de que els compostos més volàtils no s'evaporin tant fàcilment.

#### 3.2. Mètode d'anàlisi

Les condicions depenen del mètode d'anàlisi que s'utilitzi, en aquest cas el mètode és gasolina, i es poden veure reflectides en la Taula 6.

**Taula 6.** Mètode d'anàlisi del GC multidimensional Reformulyzer M4.

<b>Injector automàtic</b>	Xeringa: 10 µL Volum d'injecció: 1 µL			
<b>Split-splitless</b>	T: 250 °C P: 165.25 kPa		Flux total: 159 mL/min	
<b>Gradient de T del forn</b>	Rate (°C/min)	T (°C)	Temps d'espera (min)	Temps d'anàlisi (min)
		100	11	11
	100	60	3	14.4
	100	100	11.7	26.5
	25	175	1.5	31
	100	50	1.75	34
	25	225	1	42
<b>Polar Col.</b>	T inicial: 140°C Flux: 6 mL/min P: 165.25 kPa		T màxima: 200°C	
<b>PreCol</b>	T inicial: 250°C	T adsorció: 50°C	T desorció: 300°C	
<b>E/A trap</b>	T inicial: 120°C	T adsorció: 50°C	T desorció: 280°C	
<b>Olefin trap</b>	T inicial: 145°C	T adsorció: 70°C	T desorció: 250°C	
<b>5A trap</b>	T: 150°C			
<b>13X</b>	T inicial: 90°C	T mitjana: 100°C	T màxima: 530°C	
<b>Pt-catalyst</b>	T: 180°C			

<b>BP-Column</b>	T inicial: 100°C T màxima: 240°C	Flux: 5.3 mL/min P sortida: 80 kPa	P: 148.3 kPa
<b>Detector FID</b>	T: 300°C	Flux d'aire: 350 mL/min Flux d'N <sub>2</sub> : 30 mL/min	Flux d'H <sub>2</sub> : 35 mL/min

En la Taula 6 es pot observar el gradient de temperatura del forn, aquest realitza diversos canvis de temperatura al llarg del temps d'anàlisi, per aquest motiu es vol fer especial menció als diversos passos i relacionar-ho amb els compostos que es troben en aquell moment en la *BP-Column*, ja que aquesta es troba dins del forn i es veu afectada per la temperatura d'aquest.

Al inici de l'anàlisi, la temperatura es manté constant a 100°C durant 11 minuts. En aquest temps, la mostra s'introdueix al sistema cromatogràfic, passant per les diverses columnes on es van quedant retinguts els diferents compostos, tal com s'ha explicat amb anterioritat en l'apartat 2.2., les parafines i els naftens passen per la columna 13X abans de ser detectats pel FID. Aquests compostos no passen per la *BP-Column* i per tant, no es veuen afectats pel canvi de temperatura del forn.

Seguidament, es produeix un descens de la temperatura, dels 100°C als 60°C en 24 segons, i durant 4 minuts la temperatura es manté constant a 60°C. Després d'aquests minuts, es produeix un ascens de la temperatura dels 60°C als 100°C en 24 segons. Durant aquest període, la *BP-Column* ha retingut els èters de la *E/A trap* i els ha separat segons el seu punt d'ebullició per a ser detectats al FID. Els èters presenten un àtom d'oxigen electronegatiu, que els hi dóna un petit moment dipolar i per això els seus punts d'ebullició són una mica més elevats respecte els alcans equiparables. En funció de l'estructura molecular, el interval de punts d'ebullició del èters és molt extens, en el cas de les gasolines, s'acostumen a trobar èters senzills sense altres grups funcionals i aquests presenten punts d'ebullició inferiors als 100°C.<sup>23</sup> Per aquest motiu es produeix el descens de la temperatura del forn, per tal d'estalviar energia innecessària i reduir-ne així el seu consum.

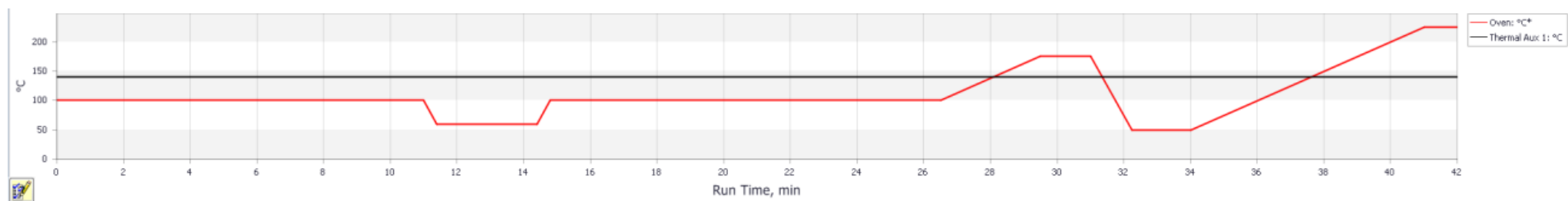
A continuació, el forn es manté a una temperatura constant de 100°C durant 11.7 minuts. En aquest temps es produeix la desorció de les olefines des de la *Olefin trap* fins a la columna 13X, aquesta columna les separa segons els seus punts d'ebullició. Després, la temperatura ascendeix des dels 100°C als 175°C en 3 minuts, i durant 1.5 minuts es manté la temperatura constant a 175°C. En aquest temps, la *BP-Column* reté la primera fracció de compostos aromàtics i de polinaftens. Els compostos aromàtics presenten punts d'ebullició elevats, ja que és necessària molta energia per evaporar-los, per aquest motiu la temperatura ascendeix tant.

Passats els 1.5 minuts de temperatura constant, el forn descendeix la temperatura ràpidament des del 175°C als 50°C en 1.25 minuts. A continuació, es manté a una temperatura constant de 50°C durant 1.75 minuts. Seguidament, es produeix un

ascens de la temperatura des dels 50°C als 225°C en 7 minuts. Aquest ascens progressiu es duu a terme mentre a la *BP-Column* es produeix la desorció de la segona fracció de compostos aromàtics, juntament amb els alcohols que estaven retinguts a la *PreCol.* i els èters que s'havien quedat retinguts a la *E/A trap*. Tots aquests compostos presenten diferents punts d'ebullició, per aquest motiu la diferència de temperatura en l'ascens és tant gran. Els alcohols tenen punts d'ebullició elevats degut a l'enllaç per pont d'hidrogen que presenten ja que és una interacció intermolecular que s'ha de superar per evaporar-los.<sup>23</sup> Per últim, la temperatura del forn es manté constant durant 1 minut a 225°C per tal de finalitzar l'anàlisi i assegurar que s'han eluït tots els compostos presents en la mostra.

En la Il·lustració 5, s'observa el gradient de temperatura del forn, el qual està representat per una línia vermella. L'altra línia negra és la temperatura de la caixa de la *Polar Col.*, aquesta es manté constant al llarg el temps d'anàlisi.





**Il·lustració 5.** Gràfic del gradient de temperatura del forn del mòdul GC-FID.

## 4. Resultats i discussió

Aquest apartat està dividit en dos subapartats i cadascun d'ells fa referència a una de les mostres, ja que s'han aplicat tests estadístics diferents.

Per a les dues mostres, els resultats estan expressats en % v/v, per tal d'obtenir-los es realitzen els càlculs que s'expliquen a continuació. Aquests s'han realitzat segons el que s'indica en la norma EN ISO 22854.

Primer, es determina la concentració en % m/m de cada compost o grup d'hidrocarburs aplicant els factors relatius de resposta (RRF) del detector FID a l'àrea dels pics detectats. Aquests RRF es calculen mitjançant l'Equació 9. Seguidament, es produeix la normalització a 100%.

$$\text{RRF} = \frac{[(M_C \cdot n_C) + (M_H \cdot n_H)] \cdot 0.7487}{M_C \cdot n_C} \quad (9)$$

En l'Equació 9, cada terme correspon a:

- $M_C$ , correspon a la massa atòmica del carboni, la qual és 12.011 g/mol.
- $n_C$ , correspon al número d'àtoms de carboni en el compost.
- $M_H$ , correspon a la massa atòmica de l'hidrogen, la qual és 1.008 g/mol.
- $n_H$ , correspon al número d'àtoms d'hidrogen en el compost.
- 0.7487, correspon al factor de correcció ajustat a la unitat mitjançant la resposta del metà.

En el cas dels compostos oxigenats, els RRF es calculen experimentalment, per aquest motiu en la normalització a 100% mencionada abans no es tenen en compte.

Per determinar la concentració en volum de cada compost detectat o cada grup d'hidrocarburs, s'apliquen els valors de la seva densitat a 15°C, expressats en Kg/m<sup>3</sup> a la concentració en massa calculada com s'ha indicat anteriorment, i després es normalitza a 100%.<sup>4</sup>

Els RRF del FID de tots els compostos que es troben en les mostres de gasolina es poden observar en les Taules 2a i 3a, que es troben en l'apartat d'Annexos del treball.

#### 4.1. Patró de gasolina N

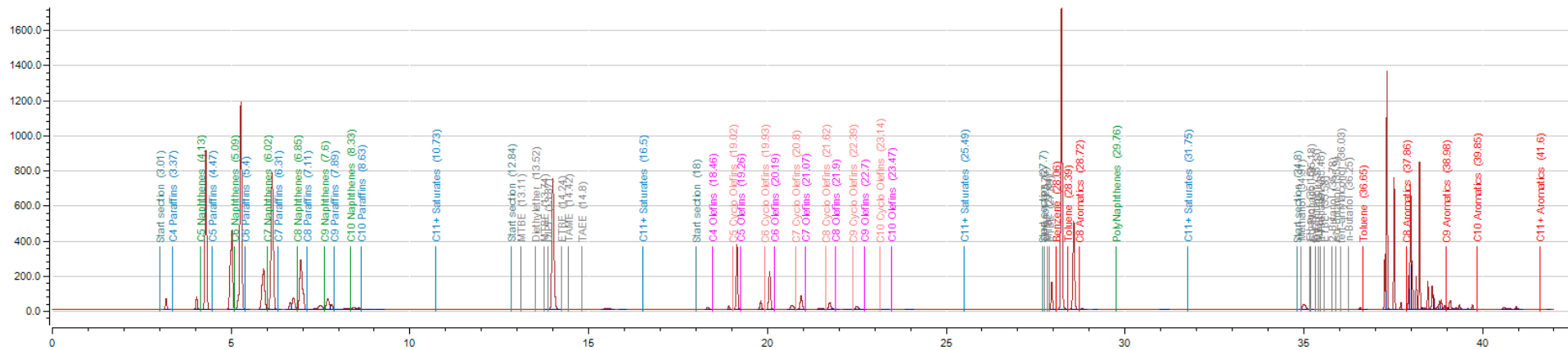
En aquest subapartat, es mostraran els resultats obtinguts durant el període d'experimentació per a la gasolina N i es realitzaran els tests estadístics, explicats anteriorment, per tal de determinar si el mètode d'anàlisi és precís i veraç, comparant-ho amb els valors que estableix la norma EN ISO 22854.

En la Taula 7, es recullen els resultats obtinguts al llarg del període d'experimentació.

**Taula 7.** Resultats de l'experimentació amb el patró de gasolina N.

GASOLINA N (MRP)					
RÈPLIQUES	BENZÈ (% v/v)	AROMÀTICS (% v/v)	OLEFINES (% v/v)	SATURATS (% v/v)	OXIGENATS (% v/v)
X <sub>11</sub>	0.73	33.72	7.79	47.38	11.11
X <sub>12</sub>	0.73	33.69	7.84	47.36	11.11
X <sub>21</sub>	0.74	33.75	7.83	47.23	11.18
X <sub>22</sub>	0.73	33.73	7.84	47.27	11.16
X <sub>31</sub>	0.74	33.89	7.86	47.01	11.23
X <sub>32</sub>	0.73	33.89	7.81	47.11	11.19
X <sub>41</sub>	0.74	34.10	7.77	46.82	11.30
X <sub>42</sub>	0.74	34.29	7.75	46.62	11.33
X <sub>51</sub>	0.74	34.37	7.72	46.60	11.31
X <sub>52</sub>	0.74	34.36	7.73	46.58	11.33
X <sub>61</sub>	0.74	34.51	7.65	46.44	11.41
X <sub>62</sub>	0.74	34.65	7.68	46.29	11.38
X <sub>71</sub>	0.75	34.47	7.78	46.29	11.45
X <sub>72</sub>	0.75	34.47	7.76	46.36	11.41
X <sub>81</sub>	0.75	34.58	7.78	46.24	11.40
X <sub>82</sub>	0.75	34.37	7.74	46.52	11.37
X <sub>91</sub>	0.75	34.40	7.64	46.53	11.43
X <sub>92</sub>	0.74	34.46	7.70	46.46	11.38
X <sub>101</sub>	0.75	34.63	7.73	46.19	11.45
X <sub>102</sub>	0.75	34.49	7.69	46.42	11.39

A continuació, en la Il·lustració 6, es mostra el cromatograma de la gasolina N que s'ha obtingut en un dels anàlisis.



Il·lustració 6. Cromatograma de la mostra de gasolina N

En la Il·lustració 6 es pot observar que el cromatograma de la gasolina N està dividit en seccions, això es degut al complex sistema cromatogràfic que presenta, ja que divideix la mostra en diverses parts.

La primera part correspon a les parafines i els naftens, aquests estan ordenats segons el seu punt d'ebullició, de menor a major, coincidint amb el nombre de carbonis ja que a mesura que augmenta la massa molecular, augmenta el punt d'ebullició degut a la presència de forces de dispersió febles entre les molècules.<sup>23</sup> Aquests dos tipus d'hidrocarburs tenen punts d'ebullició similars ja que els naftens són alcans cíclics i les parafines són alcans.

La segona secció correspon als èters de menor nombre de carbonis, en aquesta mostra només es pot observar un pic perquè només conté ETBE (etil terc-butil èter) . En la tercera secció s'hi poden observar els pics dels compostos olefínics, en aquest cas també es troben ordenats de menor a major nombre de carbonis degut al seu punt d'ebullició. La quarta secció, elueix aproximadament als 27 minuts de l'anàlisi i s'hi troben els polinaftens i els compostos aromàtics lleugers, com per exemple el benzè o el toluè. També quedarien detectats en aquesta part del cromatograma alguns èters o alcohols de menor punt d'ebullició, aquests pot ser s'han desorbit abans o després del que els hi tocava, com per exemple l'etanol, el MTBE (metil terc-butil èter) o el ETBE.

Per últim, la cinquena secció correspon als alcohols i els compostos aromàtics pesants. En aquesta mostra de gasolina, l'únic alcohol que en forma part és l'etanol.

#### 4.1.1. Estudi de precisió

L'estudi de precisió permetrà concloure si el mètode d'anàlisi utilitzat per determinar la concentració dels compostos presents en les gasolines és precís, comparant els resultats amb els que estableix la norma EN ISO 22854.

Per realitzar aquest estudi, s'utilitzen els resultats que s'observen en la Taula 7. Observant aquest conjunt de resultats, es veu una variació en els valors, per aquest motiu el primer pas en el tractament de les dades és la realització del test de Grubbs, tal com s'ha explicat en l'apartat 2.3.1.

- Exemple del test de Grubbs aplicat al factor dels aromàtics:

$$G_{\text{cal}} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} = \frac{|33.51 - 34.22|}{0.35} = 2.01$$

$$G_{\text{cal}} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} = \frac{|34.63 - 34.22|}{0.35} = 1.18$$

$$G_{\text{tab}}(\alpha = 0.05, n = 20) = 2.71$$

Com que  $G_{\text{cal}} < G_{\text{tab}}$  els dos valors extrems avaluats no són *outliers*.

Una vegada realitzat, s'ha conclòs que no hi han *outliers* i s'ha procedit amb el test estadístic ANOVA. Es segueixen els passos explicats en l'apartat 2.3.1. per calcular el límit de repetibilitat (r) i reproductibilitat (R) de cada factor, aquests valors es comparen amb els de la norma, seguint el criteri explicat en l'Equació 5.

Els resultats es mostren en la Taula 8, on s'observa que el mètode analític és precís en el cas del patró de gasolina N, per tots els factors que s'han estudiat.

**Taula 8.** Resultats de l'estudi de precisió de la gasolina N.

<b>FACTORS</b>	<b>r</b>	<b>r norma</b>	<b>R</b>	<b>R norma</b>
Benzè	0.011	0.014	0.012	0.033
Aromàtics	0.223	0.520	0.374	1.679
Olefines	0.074	0.285	0.091	1.424
Saturats	0.294	0.500	0.459	1.600
Oxigenats	0.072	0.221	0.124	0.636

#### 4.1.2. Estudi de veracitat

Per determinar la veracitat del mètode analític, s'utilitza com a valor acceptat de referència (ARV) el resultat certificat del patró de gasolina N. Es calcula mitjançant les Equacions 7 i 8, i es compara per tal de concloure si el mètode és veraç, tal com es mostra a la Taula 9.

**Taula 9.** Resultats de l'estudi de veracitat de la gasolina N.

<b>FACTORS</b>	<b><math>\bar{y}</math></b>	<b>ARV</b>	<b><math> \bar{y} - \text{ARV} </math></b>	<b><math>U_R</math></b>
Benzè	0.74	0.74	0.00	0.02
Aromàtics	34.24	33.23	1.01	1.19
Olefines	7.75	7.82	0.07	1.01
Saturats	46.69	47.95	1.26	1.13
Oxigenats	11.32	11.00	0.32	0.45

Per tal de que el mètode sigui veraç, és necessari que la incertesa de la reproductibilitat ( $U_R$ ) sigui més gran que la diferència entre la mitjana experimental i el ARV. Aquest fet es compleix per tots els factors estudiats, excepte pel cas dels saturats, per tant, es conclou que el mètode analític no és veraç.

El motiu d'aquest fet podria estar relacionat amb la varietat en els valors dels resultats obtinguts durant el període d'experimentació ja que s'han observat dues variacions. En el cas dels compostos aromàtics, aquests han anat augmentat el seu percentatge en volum, i en el cas dels saturats, han anat disminuint. El fet de que un augmenti i l'altre disminueixi és lògic ja que els resultats estan normalitzats.

Degut al complex sistema cromatogràfic presentat, s'ha buscat si hi ha alguna trampa que pugui relacionar aquests dos compostos i expliqui els resultats, l'única que podria influir és la *PreCol*. S'han dut a terme diverses proves, variant la temperatura d'anàlisi, per tal de que l'adsorció i la desorció dels compostos fos diferent, i poder observar si aquest fet influeix significativament en els resultats.

Quan s'han avaluat els resultats, aquests no presentaven grans variacions respecte els percentatges en volum obtinguts durant el període d'experimentació i per tant no s'ha pogut arribar a cap conclusió.

Si aquests resultats s'obtinguessin amb el patró que s'utilitza per verificar l'equip, per a que estiguessin dins de l'incertesa establerta per l'organisme certificat, crec que una solució seria augmentar o bé disminuir la temperatura d'alguna columna, tal com s'ha indicat que es va realitzar amb la *PreCol*.

Veient que no hi ha canvis i els resultats no milloren, es prosseguiria acondicionant la columna. L'acondicionament de la *PreCol* s'indica en el manual d'operació del cromatògraf i són 5 min a 280°C.<sup>9</sup> Passat aquest temps, es tornaria a analitzar el patró; si no hi ha canvis en els resultats, es canviaria la columna.

#### 4.2. Mostra de gasolina 118

Aquest subapartat presenta els resultats obtinguts de la gasolina 118, així com els resultats dels diferents tests estadístics aplicats i la discussió d'aquests resultats obtinguts. Mitjançant aquestes discussions, es podrà concloure si el mètode analític és precís i veraç.

En la Taula 10 es mostren els resultats de la mostra de gasolina 118 de l'estudi interlaboratori durant el període determinat d'experimentació.

**Taula 10.** Resultats de l'experimentació amb la mostra de gasolina 118.

GASOLINA 118					
RÈPLIQUES	BENZÈ (% v/v)	AROMÀTICS (% v/v)	OLEFINES (% v/v)	SATURATS (% v/v)	OXIGENATS (% v/v)
X <sub>11</sub>	0.85	32.79	7.12	49.85	10.25
X <sub>12</sub>	0.84	32.66	7.11	50.05	10.19
X <sub>21</sub>	0.85	32.91	7.11	49.70	10.27
X <sub>22</sub>	0.84	32.83	7.10	49.84	10.23
X <sub>31</sub>	0.85	32.98	7.07	49.64	10.31
X <sub>32</sub>	0.85	32.72	7.10	49.85	10.33
X <sub>41</sub>	0.86	33.17	7.05	49.36	10.42
X <sub>42</sub>	0.86	32.97	7.06	49.54	10.43
X <sub>51</sub>	0.86	33.31	7.01	49.28	10.40
X <sub>52</sub>	0.86	33.40	7.01	49.20	10.40
X <sub>61</sub>	0.86	33.66	7.05	48.78	10.51

**Taula 10 (cont.).** Resultats de l'experimentació amb la mostra de gasolina 118.

GASOLINA 118					
RÈPLIQUES	BENZÈ (% v/v)	AROMÀTICS (% v/v)	OLEFINES (% v/v)	SATURATS (% v/v)	OXIGENATS (% v/v)
X <sub>62</sub>	0.86	33.28	7.04	49.19	10.48
X <sub>71</sub>	0.86	33.78	6.99	48.78	10.46
X <sub>72</sub>	0.86	33.63	7.00	48.91	10.47
X <sub>81</sub>	0.86	33.52	7.02	48.99	10.47
X <sub>82</sub>	0.86	33.59	7.02	48.92	10.47
X <sub>91</sub>	0.86	33.54	7.00	48.98	10.47
X <sub>92</sub>	0.86	33.66	7.00	48.89	10.46
X <sub>101</sub>	0.86	33.72	6.98	48.82	10.48
X <sub>102</sub>	0.86	33.59	6.99	48.94	10.48

#### 4.2.1. Estudi de precisió

Per realitzar l'estudi de precisió, s'utilitzen els resultats de la Taula 10. Aquest estudi es realitza per tal de poder determinar si el mètode d'anàlisi és precís. En el cas d'aquesta mostra, es duu a terme un test estadístic addicional respecte l'anterior, comparant els valors obtinguts amb els valors d'un estudi interlaboratori i d'aquesta manera, es podrà determinar la reproductibilitat del mètode analític. També s'ha dut a terme el mètode del z-score, per tal de concloure si els valors obtinguts són estadísticament bons dins de la mitjana global de l'estudi interlaboratori.

Primer s'ordenen els resultats de cada factor, del més petit al més gran, i s'aplica l'Equació 1 que correspon al test de Grubbs per determinar si hi han *outliers*, tal com s'ha realitzat abans en l'exemple del patró de gasolina N.

L'aplicació del test estadístic ha determinat que no hi han punts discrepants, per aquest motiu s'ha procedit a dur a terme el test ANOVA.

El test ANOVA s'aplica tal com s'ha explicat en l'apartat 2.3.1., calculant la suma de quadrats, els graus de llibertat, els quadrats mitjans i relacionant els valors calculats amb les desviacions estàndards corresponents, així com amb els límits de repetibilitat i reproductibilitat. A la Taula 11 es mostren els valors corresponents a aquests límits i la comparació amb els de la norma establerta.

Seguint el criteri de l'Equació 5, els valors dels límits obtinguts han de ser inferiors als valors establerts per la norma, aquest criteri es compleix i per tant es pot dir que el mètode d'anàlisi és precís.



**Taula 11.** Resultats de l'estudi de precisió de la gasolina 118.

<b>FACTORS</b>	<b>r</b>	<b>r norma</b>	<b>R</b>	<b>R norma</b>
Benzè	0.009	0.016	0.011	0.042
Aromàtics	0.370	0.511	0.491	1.636
Olefines	0.024	0.272	0.049	1.340
Saturats	0.377	0.500	0.526	1.600
Oxigenats	0.052	0.203	0.103	0.613

S'ha determinat la reproductibilitat del mètode analític, gràcies als resultats que s'han obtingut de l'estudi interlaboratori, realitzat per l'INTA, aquests valors es poden observar en la Taula 12, per cada factor.

**Taula 12.** Resultats utilitzats per determinar la reproductibilitat del mètode analític.

<b>LABORATORI</b>	<b>BENZÈ (% v/v)</b>	<b>AROMÀTICS (% v/v)</b>	<b>OLEFINES (% v/v)</b>	<b>SATURATS (% v/v)</b>	<b>OXIGENATS (% v/v)</b>
1	0.85	31.9	7.5	50.9	9.8
2	0.80	32.2	7.1	50.7	10.0
3	0.84	32.1	6.9	50.7	10.3
4	0.83	31.4	7.2	51.6	9.9
5	0.83	31.6	7.2	51.2	1.6
6	0.84	31.9	7.0	51.1	10.0
7	0.84	32.2	7.1	50.8	10.0
8	0.85	31.4	7.0	51.5	10.1
9	0.86	32.5	7.0	50.4	10.1
10	0.87	32.1	6.7	50.6	10.1
11	0.84	31.3	7.2	51.2	10.2
12		27.8	6.4		1.8
13	0.84	32	7.0	50.8	
14	0.84	32.4	8.1	51.6	7.9
15	0.89				
16	0.86	33.3	7.0	49.3	10.4

En la Taula 13 es poden observar els resultats que s'han utilitzat per calcular la reproductibilitat del mètode, després d'aplicar el test de Grubbs per cada factor i eliminar els punts discrepants.

**Taula 13.** Resultats utilitzats per calcular la reproductibilitat del mètode analític.

LABORATORI	BENZÈ (% v/v)	AROMÀTICS (% v/v)	OLEFINES (% v/v)	SATURATS (% v/v)	OXIGENATS (% v/v)
1	0.85	31.9	7.5	50.9	9.8
2	0.80	32.2	7.1	50.7	10.0
3	0.84	32.1	6.9	50.7	10.3
4	0.83	31.4	7.2	51.6	9.9
5	0.83	31.6	7.2	51.2	
6	0.84	31.9	7.0	51.1	10.0
7	0.84	32.2	7.1	50.8	10.0
8	0.85	31.4	7.0	51.5	10.1
9	0.86	32.5	7.0	50.4	10.1
10	0.87	32.1	6.7	50.6	10.1
11	0.84	31.3	7.2	51.2	10.2
12			6.4		
13	0.84	32	7.0	50.8	
14	0.84	32.4		51.6	
15	0.89				
16	0.86	33.3	7.0		10.4

Els resultats que s'han etiquetat com a laboratori 16 són la mitjana obtinguda dels valors de l'experimentació d'aquest treball. En el cas del factor dels saturats, quan s'ha realitzat el test de Grubbs, aquest ha considerat com punt discrepant la mitjana obtinguda. Per aquest motiu no es realitzarà la reproductibilitat d'aquest factor. S'ha de tenir en compte que la reproductibilitat dels saturats sí es pot calcular pels laboratoris de l'exercici interlaboratori, sense incloure el resultat obtingut en aquest estudi, però en aquest treball no s'ha calculat perquè no era la finalitat que es buscava.

Aquest fet està relacionat amb els resultats obtinguts en l'estudi de veracitat del patró de gasolina N, ja que en aquell cas, el factor dels saturats tampoc ha donat positiu i no s'ha pogut afirmar la veracitat del mètode analític. Així doncs, és lògic que en comparar els resultats amb altres laboratoris, s'arribi a la mateixa conclusió.

Per la resta de factors, es calcula la desviació estàndard del global dels resultats i seguidament, s'obté el límit de reproductibilitat (R), aplicant l'Equació 4. Aquest límit es compara amb la reproductibilitat establerta per la norma i es determina si el mètode, aplicat pels laboratoris de l'exercici interlaboratori considerat, és reproduïble seguint el criteri de l'Equació 5. Els resultats d'aquesta comparació es poden observar en la Taula 14.

**Taula 14.** Resultats del càlcul de la reproductibilitat del mètode analític.

<b>FACTORS</b>	<b>R</b>	<b>R norma</b>
Benzè	0.06	0.04
Aromàtics	1.5	1.6
Olefines	0.7	1.3
Oxigenats	0.5	0.6

Tots els factors estudiats presenten una R menor que la R de la norma, excepte en el cas del benzè, però la diferència no és molt significativa perquè els dos valors són molt propers entre ells. Tot i aquest fet, no es pot determinar com a bona la reproductibilitat del mètode analític ja que dos factors s'han quedat fora de l'estudi, el benzè i els saturats.

També s'ha realitzat el mètode del z-score, aquest tractament estadístic permetrà determinar si els resultats obtinguts durant l'experimentació són estadísticament bons dins de la mitjana global dels resultats de l'INTA, aplicant l'Equació 6. Els resultats han de ser menors a 2 per donar-los com a bons i aquests es troben en la Taula 15.

**Taula 15.** Resultats del mètode z-score per la mostra de gasolina 118.

<b>FACTORS</b>	<b>Z-score</b>	<b>Criteri</b>
Benzè	0.5	< 2
Aromàtics	2.4	> 2
Olefines	0.1	< 2
Oxigenats	1.8	< 2
Saturats	2.7	> 2

Mitjançant els resultats de la Taula 15, es pot concloure que els valors són bons dins de la mitjana global pels factors dels oxigenats, olefines i benzè; i que no són bons pel cas dels saturats i els aromàtics. En el cas dels saturats, aquest resultat ha confirmat el criteri que s'havia considerat abans amb el test de Grubbs, és un resultat discrepant o *outlier*.

Aquest fet podria estar relacionat amb el problema que es va trobar observant el conjunt de resultats obtinguts durant el període d'experimentació pel patró de gasolina N, perquè eren aquests dos factors els que presentaven més variació al llarg del temps.

#### 4.2.2. Estudi de veracitat

La veracitat dels resultats es determina utilitzant valors acceptats de referència (ARV), com en aquest cas els resultats de l'estudi interlaboratori realitzat per l'INTA. Mitjançant les Equacions 7 i 8, es calculen i comparen els valors obtinguts amb els valors ARV de l'INTA. Aquests resultats s'observen en la Taula 16.

**Taula 16.** Resultats de l'estudi de veracitat de la gasolina 118.

<b>FACTORS</b>	$\bar{y}$	<b>ARV</b>	$ \bar{y} - \text{ARV} $	<b>U<sub>R</sub></b>
Benzè	0.86	0.85	0.01	0.03
Aromàtics	33.29	32.00	1.27	1.16
Olefines	7.04	7.00	0.02	0.95
Saturats	49.28	50.90	1.61	1.13
Oxigenats	10.40	10.10	0.32	0.43

Tal com s'ha explicat en l'apartat 2.3.2., l'incertesa de la reproductibilitat (U<sub>R</sub>) ha de ser major o igual a la diferència entre la mitjana mostral i el ARV. Aquesta condició es compleix per a tots els factors excepte pel cas dels aromàtics i els saturats, coincidint amb els resultats obtinguts en els tests estadístics aplicats amb anterioritat.

## 5. Conclusions

Un cop finalitzat el treball, es pot concloure que s'ha pogut realitzar l'estudi d'exactitud del mètode analític, utilitzant dues mostres de gasolina diferents: la gasolina N i la gasolina 118. Per cada una d'aquestes mostres, s'ha realitzat l'estudi de precisió i veracitat, per tal de determinar si el mètode analític és exacte.

L'estudi de precisió s'ha dut a terme emprant un test de Grubbs i un test ANOVA, realitzant el càlcul de la repetibilitat i la reproductibilitat per cadascuna de les dues mostres mencionades, comparant aquests valors amb els que estableix la norma EN ISO 22854. D'aquesta manera, es pot concloure que el mètode analític és precís per a un nivell de significança del 95%.

La veracitat del mètode analític s'ha determinat utilitzant diferents valors acceptats de referència (ARV) per cada una de les mostres, i s'ha comparat amb l'incertesa de la reproductibilitat, la qual s'ha calculat gràcies a la reproductibilitat que estableix la norma mencionada anteriorment.

En el cas de la mostra de gasolina N, l'estudi de veracitat s'ha realitzat utilitzant com a ARV el patró de referència certificat i s'ha conclòs que el mètode no és veraç per un nivell de significança del 95%. S'ha analitzat cada grup de compostos per separat, per tal de determinar quin d'aquests factors és el que difereix significativament o bé si ho són tots. S'ha conclòs que són el factor dels compostos saturats i el factor dels compostos aromàtics els que no compleixen amb els paràmetres de veracitat que s'han calculat mitjançant la norma EN ISO 22854.

Per la mostra de gasolina 118, s'ha utilitzat com a ARV els resultats de l'estudi interlaboratori realitzat per l'INTA i s'ha determinat que el mètode analític no és veraç per a un nivell de significança del 95%, degut al factor dels compostos saturats i dels compostos aromàtics. Addicionalment i mitjançant els resultats d'aquest estudi interlaboratori, s'han realitzat dos tests estadístics, el mètode del z-score i el càlcul de la reproductibilitat. Aquests tests han confirmat que els dos factors mencionats anteriorment, presenten diferències significatives respecte els valors externs amb els que s'han comparat.

Per tant, es conclou que el mètode analític no és exacte perquè és precís però no veraç. Durant l'experimentació, es va observar que els resultats obtinguts pel factor dels compostos aromàtics tenien tendència a augmentar i els resultats pel factor dels compostos saturats tenien tendència a disminuir. Aquest es creu que ha sigut el motiu principal pel qual l'estudi de veracitat no ha donat el resultat que s'esperava.

## Conclusions

Once the work has been finished, it can be concluded that the accuracy study of the analytical method has been carried out, using two different gas samples: gasoline N and gasoline 118. For each of these samples, it has made the study of precision and veracity, in order to determine if the analytical method is accurate.

The precision study was achieved using a Grubbs test and ANOVA test, performing the calculation of repeatability and reproducibility for each of these two samples mentioned, comparing these values with those established in the standard EN ISO 22854. In this way, it can be concluded that the analytical method is accurate for a level of significance of 95%.

The veracity of the analytical method has been determined using different accepted values of reference (ARV) for each of these samples appointed, and has been compared with the uncertainty of reproducibility, which has been calculated thanks to the reproducibility that it establishes the standard mentioned above.

In the case of gasoline N, the veracity study has been accomplished using the certified reference standard as ARV and it has been concluded that the method is not truthful by a level of significance of 95%. Each group of compounds has been analyzed separately, in order to determine which of these factors is significantly different or if all of them are different. It has been concluded that are the factor of saturated compounds and the factor of aromatic compounds those that do not comply with the parameters of veracity which have been calculated by means of the standard EN ISO 22854.

For gasoline 118, the results of an interlaboratory study carried out by INTA have been used as ARV and it has been determined that the analytical method is not truthful for a level of significance of 95%, due to the factor of saturated compound and aromatic compounds. Additionally, through the results of this interlaboratory study, two statistical tests, the z-score method and the calculation of reproducibility have been performed. These tests have confirmed that the two factors mentioned above present significant differences with respect to the external values with which they have been compared.

Therefore, it is concluded that the analytical method is not exact because it is accurate but not truthful. During the experimentation, it was observed that the results obtained by aromatic compound factor had a tendency to increase and the results for saturated compounds factor tend to decrease. This is believed to have been the main reason why the veracity study has not produced the result that was expected.

## 6. Bibliografía

- (1) Repsol Global. Conócenos – Qué hacemos – *Upstream y Downstream*. <https://www.repsol.com/es/conocenos/que-hacemos/index.cshtml> (Data de consulta 04 Març 2018).
- (2) Repsol. Complejo Industrial Tarragona. Sobre el complejo – Proceso Productivo. <https://tarragona.repsol.es/es/sobre-complejo/proceso-productivo/index.cshtml> (Data de consulta 04 Març 2018).
- (3) PAC L.P. Lab Instruments. Brand AC. Reformulyzer M4: hydrocarbon analysis. <http://www.paclp.com/lab-instruments/brand/ac/product/58/reformulyzer-m4-hydrocarbon-analysis> (Data de consulta 03 Març 2018).
- (4) ISO/FDIS 22854:2015. *Liquid petroleum products – Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive motor gasolines and in ethanol (E85) automotive fuel – Multidimensional gas chromatography method*. ISO, Ginebra, 2015.
- (5) Mahler, H.; Maurer, T.; Mueller, F.; Multi-column systems in gas chromatography. *J. Chromatogr., A*. **1995**, *56*, 231-234.
- (6) Marriott, P.J.; Chin, S.; Maikhunthod, B.; Schmarr, H.; Bieri, S. Multidimensional gas chromatography. *Anal. Chem.* **2012**, *34*, 1-21.
- (7) (a) Mondello, L.; Lewis, A.C.; Bartle, K.D.; *Multidimensional Chromatography*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, England, 2002; pp 46-47. (b) pp 58-62.
- (8) Wang, Z.; Fingas, M.; Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *J. Chromatogr., A*. **1997**, *774*, 51-78.
- (9) AC Reformulyzer M4. *Operating and Application Manual*; Version 2016 2.5.0.
- (10) Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R.; *Principios de análisis instrumental*, sexta edición; Cengage Learning Editores, 2007; pp 803-804.
- (11) Ahuja, S.; *Chromatography and separation science*; Elsevier Science: California, 2003; vol. 4, pp. 138-139.
- (12) Agilent. Products. Chromatography & Spectroscopy. Gas Management. In-line Gas Purifiers. Big Universal Trap. <https://www.agilent.com/en/products/lab-supplies/chromatography-spectroscopy/gas-management/in-line-gas-purifiers/gp62792> (Data de consulta 07 Maig 2018).

- (13) Agilent. Products. Lab Supplies. Chromatography & Spectroscopy. Gas Management. In-line Gas Purifiers. <https://www.agilent.com/en/products/lab-supplies/chromatography-spectroscopy/gas-management/in-line-gas-purifiers> (Data de consulta 09 Maig 2018).
- (14) Agilent. User Manuals. Big Universal Trap. Installation Sheet. [https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/5184-3513\\_029108.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/5184-3513_029108.pdf) (Data de consulta 28 Maig 2018).
- (15) Agilent. Products. Lab Supplies. Chromatography & Spectroscopy. Gas Management. Gas Clean Purification System. <https://www.agilent.com/en/products/lab-supplies/chromatography-spectroscopy/gas-management/gas-clean-purification-system> (Data de consulta 07 Maig 2018).
- (16) Sigma Aldrich. Chemistry Synthesis. Technical bulletins. Molecular Sieves. <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/technical-bulletins/al-1430/molecular-sieves.html> (Data de consulta 21 Maig 2018).
- (17) ISO 5725. *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*. ISO, Ginebra, 1994.
- (18) Maroto, A.; Boqué, R.; Riu, J.; Rius, F.X.; *Incertidumbre y precisión*; pp 3-4. <http://www.quimica.urv.es/quimio/> (Data de consulta 14 Maig 2018).
- (19) Miller, J.N.; Miller, J.C.; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*; Cinquena edició; Pearson Education Limited: Edinburgh, 2005; pp 3 – 6.
- (20) (a) Vandeginste, B.G.M.; Massart, D.L.; Buydens, L.M.C.; De Jong, S.; Lewi, P.J.; Smeyers-Verbeke, J.; *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*; Elsevier: Amsterdam, 1997; pp 109-114. (b) pp 121-131. (c) pp 383-389. (d) pp 444. (e) pp 457-459.
- (21) Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial. *Programa Ibérico de Intercomparación de resultados de productos petrolíferos 1<sup>er</sup> cuatrimestre 2018*. Torrejón de Ardoz, Madrid.
- (22) Boqué, R.; Maroto, A.; *El análisis de la varianza (ANOVA): Comparación de múltiples poblaciones*. <http://www.quimica.urv.es/quimio/> (Data de consulta 14 Maig 2018).
- (23) McMurry, J; *Química orgánica*, octava edición; Cengage Learning Editores, 2012; pp 534, 623, 677.



## 7. Annexos

**Taula 1a.** Taula del test de Grubbs.<sup>1a</sup>

Two-sided critical values for the Grubbs' test. (For the single Grubbs' test outliers give rise to values which are larger than the critical values while for the double Grubbs' test they give rise to values which are smaller than the critical values).

n	One largest or One smallest $\alpha$		Two largest or Two smallest $\alpha$	
	0.05	0.01	0.05	0.01
3	1.155	1.155	–	–
4	1.481	1.496	0.0002	0.0000
5	1.715	1.764	0.0090	0.0018
6	1.887	1.973	0.0349	0.0116
7	2.020	2.139	0.0708	0.0308
8	2.126	2.274	0.1101	0.0563
9	2.215	2.387	0.1492	0.0851
10	2.290	2.482	0.1864	0.1150
11	2.355	2.564	0.2213	0.1448
12	2.412	2.636	0.2537	0.1738
13	2.462	2.699	0.2836	0.2016
14	2.507	2.755	0.3112	0.2280
15	2.549	2.806	0.3367	0.2530
16	2.585	2.852	0.3603	0.2767
17	2.620	2.894	0.3822	0.2990
18	2.651	2.932	0.4025	0.3200
19	2.681	2.968	0.4214	0.3398
20	2.709	3.001	0.4391	0.3585
21	2.733	3.031	0.4556	0.3761
22	2.758	3.060	0.4711	0.3927
23	2.781	3.087	0.4857	0.4085
24	2.802	3.112	0.4994	0.4234
25	2.822	3.135	0.5123	0.4376
26	2.841	3.157	0.5245	0.4510
27	2.859	3.178	0.5360	0.4638
28	2.876	3.199	0.5470	0.4759
29	2.893	3.218	0.5574	0.4875
30	2.908	3.236	0.5672	0.4985
31	2.924	3.253	0.5766	0.5091
32	2.938	3.270	0.5856	0.5192
33	2.952	3.286	0.5941	0.5288
34	2.965	3.301	0.6023	0.5381
35	2.979	3.316	0.6101	0.5469
36	2.991	3.330	0.6175	0.5554
37	3.003	3.343	0.6247	0.5636
38	3.014	3.356	0.6316	0.5714
39	3.025	3.369	0.6382	0.5789
40	3.036	3.381	0.6445	0.5862

**Taula 2a.** Taula dels RRF del FID dels compostos saturats, insaturats i aromàtics.<sup>2a</sup>

Carbon number	Relative response factor				
	$F_{RR,PG}$				
	Paraffins, <i>n- plus iso-</i>	Naphthenes	Olefins, <i>n- plus iso-</i>	Olefins, cyclics	Aromatics
3	0,916	—	0,916	—	—
4	0,906	—	0,906	—	—
5	0,899	0,874	0,899	0,874	—
6	0,895	0,874	0,895	0,874	0,811
7	0,892	0,874	0,892	0,874	0,820
8	0,890	0,874	0,890	0,874	0,827
9	0,888	0,874	0,888	0,874	0,832
10	0,887	0,874	0,887	0,874	0,837
11+	0,887	—	—	—	0,840

**Taula 3a.** Taula dels RRF del FID dels compostos oxigenats.<sup>2a</sup>

Oxygenate compound	Relative response factor $F_{RR,PG}^a$
MTBE	1,33
DIPE	1,32
ETBE	1,24
TAME	1,24
Methanol	3,80
Ethanol	1,87
<i>n</i> -propanol	1,87
<i>iso</i> -propanol	1,74
<i>n</i> -butanol	1,55
<i>iso</i> -butanol	1,39
<i>sec</i> -butanol	1,39
<i>tert</i> -butanol	1,23
2-methyl-2-butanol	1,40

<sup>a</sup> The relative response factors for the oxygenate compounds have been determined experimentally.

**Taula 4a.** Taula on es troben els valors de repetibilitat i reproductibilitat que estableix la norma EN ISO 22854.<sup>2a</sup>

Component or group		Repeatability <sup>a</sup> <i>r</i>	Reproducibility <sup>a</sup> <i>R</i>
Saturates		0,5 % (volume fraction)	1,6 % (volume fraction)
Aromatics		(0,009 5 <i>X</i> + 0,195 2) % (volume fraction)	(0,045 0 <i>X</i> + 0,138 4) % (volume fraction)
Olefins		(0,018 5 <i>X</i> + 0,141 5) % (volume fraction)	(0,117 6 <i>X</i> + 0,511 8) % (volume fraction)
Benzene	for <i>w</i> <sub>benzene</sub> ≥ 0,8	(0,014 7 <i>X</i> + 0,003 1) % (volume fraction)	(0,077 7 <i>X</i> - 0,025 0) % (volume fraction)
	for <i>w</i> <sub>benzene</sub> < 0,8	0,02 % (volume fraction)	0,04 % (volume fraction)
Oxygenated compounds (as individual component or group)		(0,019 3 <i>X</i> + 0,002 4) % (volume fraction)	(0,025 1 <i>X</i> + 0,351 5) % (volume fraction)
Total oxygen content		0,04 % (mass fraction)	0,31 % (mass fraction)

<sup>a</sup> *X* is the mean of the two results being compared unless otherwise stated.

## 7.1. Bibliografia

- (1a). Vandeginste, B.G.M.; Massart, D.L.; Buydens, L.M.C.; De Jong, S.; Lewi, P.J.; Smeyers-Verbeke, J.; *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*; Elsevier: Amsterdam, 1997; pp 113.
- (2a). ISO/FDIS 22854:2015. *Liquid petroleum products – Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive motor gasolines and in ethanol (E85) automotive fuel – Multidimensional gas chromatography method*. ISO, Ginebra, 2015.