



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**ESTUDI DE PRECISIÓ D'UN ANALITZADOR DE DESTIL·LACIÓ SIMULADA DE GASOIL
MITJANÇANT CROMATOGRÀFIA DE GASOS (GC-FID)**

MIRIAM HIGUERO GUERRA

TREBALL DE FI DE GRAU

Dirigit per Guillermo Encinas Pajares i Enric Ruiz Morillas

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI - GRAU EN QUÍMICA

TARRAGONA, GENER 2017

ÍNDEX

ABSTRACT	3
LLISTATS	4
1. OBJECTIUS	6
2. INTRODUCCIÓ	7
3. FONAMENT TEÒRIC	9
3.1. Estudi comparatiu entre la destil·lació atmosfèrica i la destil·lació simulada	9
3.1.1. <i>Destil·lació atmosfèrica</i>	9
3.1.2. <i>Destil·lació simulada</i>	11
3.2. Estudi de precisió de l'analitzador de destil·lació simulada (SIMDIS)	14
3.2.1. <i>Eliminació de valors discrepants o outliers</i>	15
3.2.2. <i>Anàlisi de la variància (ANOVA)</i>	15
4. PART EXPERIMENTAL	19
4.1. Calibratge i verificació	19
4.2. Estudi comparatiu entre la destil·lació atmosfèrica i la destil·lació simulada	21
4.3. Estudi de precisió de l'analitzador de destil·lació simulada (SIMDIS)	23
4.4. Canvi dels factors d'ajust	24
5. CÀLCULS, RESULTATS I DISCUSSIONS	26
5.1. Calibratge i verificació	26
5.1.1. <i>Blanc</i>	26
5.1.2. <i>Calibratge</i>	26
5.1.3. <i>Verificació</i>	28
5.2. Estudi comparatiu entre la destil·lació atmosfèrica i la destil·lació simulada	28
5.2.1. <i>Col·lectors</i>	29
5.2.2. <i>Tancs</i>	32
5.3. Estudi de precisió de l'analitzador de destil·lació simulada (SIMDIS)	34
5.4. Canvi dels factors d'ajust	45
6. CONCLUSIONS	53
7. BIBLIOGRAFIA	54
8. AGRAÏMENTS	55
9. ANNEX	56

ABSTRACT

Repsol is one of the most important energetic companies in Europe. It owns and manages five industrial complexes in Spain, located in Coruña, Cartagena, Bilbao, Puertollano and Tarragona.

The distillation process is the most employed separation process in the petroleum refining industry. It starts with the crude fractionation within the distillation columns, obtaining different groups of hydrocarbons which are separated according to their boiling point.

The obtained petroleum products undergo different chemical transformations in order to be commercialized. Once the products have been acquired, they are brought to the quality laboratory in order to be analysed. One of the analyses that are performed is the atmospheric distillation for achieving the boiling range of the final products. This is essential for the certification of quality, environmental compliance, control of different refinery process and to predict certain physical properties, as well as the composition and behaviour of the fuel during its storage and use.

The aim of this project has been the study of the accuracy of a new analyser for simulated distillation in oil samples, using a gas chromatograph with a flame ionization detector. The accuracy of this method has been determined by studying the repeatability and reproducibility of the chromatograph, by analysing inspection oil samples. The obtained values were compared with the ones established by the ASTM D86 and UNE-EN ISO 3924 standards. The performed study of the simulated distillations has been compared with the nowadays most used method, atmospheric distillation, in order to know if it could be replaced by the simulated distillation. Moreover, there has been an adjustment factor calculation, which allows the obtainment of comparable results between the two methods mentioned above.

This project was carried out in the laboratory of Repsol S.A., under the supervision of Guillermo Encinas, Repsol Petroleum laboratory's head, and Enric Ruiz, chemist.

LLISTATS

Sigles, acrònims i abreviacions

ANOVA: *Analysis Of Variance*. Anàlisi de variància

ASTM: *American Society for Testing Materials*

CS₂: Disulfur de carboni

EN: *European Norm*. Norma europea

FAME: *Fatty Acid Methyl Esters*. Èsters metílics d'àcids grassos (component del gasoil comercial)

FBP: *Final Boiling Point*. Punt d'ebullició final. Correspon al 99.5% de mostra destil·lada

FID: *Flame Ionization Detector*. Detector de ionització de flama

GC: *Gas Chromatograph*. Cromatògraf de gasos

IBP: *Initial Boiling Point*. Punt d'ebullició inicial. Correspon al 0.5% de mostra destil·lada

ISO: *International Standard Organisation*. Organització Internacional de Normalització

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LPG: *Liquefied Petroleum Gas*. Gas liquat del petroli

SIMDIS: *Simulated Distillation*. Destil·lació simulada

TBP: *True Boiling Point*

UNE: Una Norma Española

Equacions més rellevants

Test de Grubbs:

$$G = \frac{|\text{valor sospitos} - \bar{x}|}{s}$$

Comparació de mitjanes

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1) \times s_1^2 + (n_2 - 1) \times s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

$$t = \frac{(x_1 - x_2)}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Anàlisi de variància:

$$SS_R = \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ik} - \bar{x}_k)^2$$

$$SS_T = SS_R + SS_A$$

$$MS_R = \frac{SS_R}{N - K}$$

$$MS_T = \frac{SS_T}{N - 1}$$

$$SS_A = \sum_{k=1}^K n_k (\bar{x}_k - \bar{\bar{x}})^2$$

$$S_R = \sqrt{MS_T}$$

$$MS_A = \frac{SS_A}{K - 1}$$

$$F_{\text{cal}} = \frac{MS_A}{MS_R}$$

Límit de repetibilitat:

$$r = t_{\alpha/2, \nu} \cdot \sqrt{2} \cdot S_r$$

$$r = 1.1 + 1.08 S_c$$

Límit de reproductibilitat

$$R = t_{\alpha/2, \nu} \cdot \sqrt{2} \cdot S_R$$

$$R = 2.0 + 2.53 S_c$$

Figures

- **Figura 1:** Esquema de la torre de destil·lació atmosfèrica del cru del petroli amb les diferents fraccions obtingudes
- **Figura 2:** Fotografia del destil·lador automàtic OPTIDIST™
- **Figura 3:** Fotografia del cromatògraf de gasos Agilent 7890B
- **Figura 4:** Esquema del detector FID
- **Figura 5:** Disseny d'experiments jeràrquic per 7 sèries i 2 rèpliques
- **Figura 6:** Programació de la seqüència del blanc
- **Figura 7:** Programació de la seqüència de calibratge
- **Figura 8:** Programació de la seqüència de verificació
- **Figura 9:** Cromatograma del blanc
- **Figura 10:** Cromatograma de calibratge
- **Figura 11:** Taula de temps de retenció i cobra de calibratge
- **Figura 12:** Valors de desviació en la verificació
- **Figura 13:** Gràfic de residuals per a la destil·lació atmosfèrica dels col·lectors
- **Figura 14:** Gràfic de residuals per a la destil·lació simulada dels col·lectors
- **Figura 15:** Gràfic de residuals per a la destil·lació atmosfèrica dels tancs
- **Figura 16:** Gràfic de residuals per a la destil·lació simulada dels tancs
- **Figura 17:** Gràfic de residuals per al 95% en volum
- **Figura 18:** Gràfic de repetibilitat i reproductibilitat
- **Figura 19:** Gràfic de residuals per al 95% en massa

Taules

- **Taula 1:** Condicions de treball del cromatògraf segons el mètode *ASTM D2887A ACCELERATED*
- **Taula 2:** Anàlisi de la variància
- **Taula 3:** Valors de destil·lació atmosfèrica per als col·lectors C3 i C4
- **Taula 4:** Valors de destil·lació simulada per als col·lectors C3 i C4
- **Taula 5:** Valors de destil·lació atmosfèrica per als tancs
- **Taula 6:** Valors de destil·lació simulada per als tancs
- **Taula 7:** Dades de destil·lació simulada en %V
- **Taula 8:** Anàlisi de variància per al 95% en volum
- **Taula 9:** Límits de repetibilitat i reproductibilitat en SIMDIS (ASTM D86)
- **Taula 10:** Límits de repetibilitat i reproductibilitat ASTM D86 (2012)
- **Taula 11:** Límits de repetibilitat i reproductibilitat ASTM D86 (2012 i 2007)
- **Taula 12:** Comparació de límits de repetibilitat i reproductibilitat SIMDIS vs. ASTM D86
- **Taula 13:** Comparació de límits de repetibilitat i reproductibilitat SIMDIS vs. UNE-EN ISO 3924 (%V)
- **Taula 14:** Dades de destil·lació simulada en %M
- **Taula 15:** Anàlisi de variància per al 95% en massa
- **Taula 16:** Límits de repetibilitat i reproductibilitat en SIMDIS (UNE-EN ISO 3924)
- **Taula 17:** Límits de repetibilitat i reproductibilitat UNE-EN ISO 3924 (2010)
- **Taula 18:** Comparació de límits de repetibilitat i reproductibilitat SIMDIS vs. UNE-EN ISO 3924
- **Taula 19:** Dades de destil·lació atmosfèrica en %V
- **Taula 20:** Dades de destil·lació simulada en %V
- **Taula 21:** Mitjanes diàries de destil·lació atmosfèrica
- **Taula 22:** Mitjanes diàries de destil·lació simulada
- **Taula 23:** Factors d'ajust
- **Taula 24:** Valors de destil·lació simulada re-ajustats
- **Taula 25:** Diferències entre destil·lació atmosfèrica i destil·lació simulada al 95% recuperat (°C)
- **Taula 26:** Dades de destil·lació atmosfèrica sense FAME
- **Taula 27:** Dades de destil·lació simulada sense FAME
- **Taula 28:** Dades de destil·lació simulada sense FAME re-ajustades
- **Taula 29:** Diferències entre destil·lació atmosfèrica i destil·lació simulada al 95% recuperat per a mostres sense FAME (°C)
- **Taula 30:** Factor d'ajust mig
- **Taula 31:** Diferències aplicant $(1+Factor)/2$ (°C)

1. OBJECTIUS

El següent treball presenta diferents objectius:

- 1- Realitzar un estudi comparatiu, mitjançant càlculs estadístics, entre els valors de temperatura d'ebullició obtinguts a partir d'una destil·lació atmosfèrica (mitjançant un destil·lador automàtic) i els valors obtinguts a partir d'una destil·lació simulada (mitjançant un cromatògraf de gasos). Les mostres a analitzar corresponen a diferents mostres de gasoil.

Com a dada important, cal tenir en compte el valor de temperatura que s'obté quan s'ha recuperat el 95% del volum de la mostra, ja que és el que es demana per al compliment de les especificacions del gasoil comercial. Aquesta és la dada més característica per a poder realitzar la comparació.

També s'ha de tenir en compte la norma en la que es basa cada mètode. La destil·lació atmosfèrica es basa en la norma ASTM D86 i la destil·lació simulada es basa en la norma UNE-EN ISO 3924. Tot i així, hi ha una correlació dels resultats obtinguts, que s'obté mitjançant un factor d'ajust, per tal de que ambdós resultats siguin comparables.

- 2- Realitzar un estudi de precisió de l'analitzador de destil·lació simulada (*SIMDIS*).

Per tal de fer-ho, s'estudiarà la repetibilitat i la reproductibilitat del cromatògraf en el qual es realitza la destil·lació simulada. El mètode que s'utilitza per a fer la destil·lació ve dissenyat pel fabricant i segueix la norma esmentada anteriorment, UNE-EN ISO 3924, amb una correlació amb la ASTM D86.

- 3- Substituir les anàlisis de mostres de destil·lació atmosfèrica per la destil·lació simulada, sempre que sigui possible. Començar a reportar resultats mitjançant la destil·lació simulada, estalviant temps als analistes, manipulant menys quantitat de mostra i augmentant la seguretat de treball.

2. INTRODUCCIÓ

El refinament del petroli a Repsol neix a mitjans del segle XX. L'any 1944 es va crear un centre d'investigacions que contava amb una refinaria industrial, on es van realitzar les primeres investigacions i desenvolupaments tecnològics. Durant els següents 20 anys, es van posar en marxa les cinc refineries espanyoles que posseeix l'empresa, que es troben a Cartagena (1951), Corunya (1962), Puertollano (1968), Tarragona (1976) i Vizcaya (1970).¹

El procés de destil·lació és el procés de separació més emprat en la indústria de refinament del petroli. Comença amb la destil·lació (o fraccionament) del cru en les columnes de destil·lació, obtenint diferents grups d'hidrocarburs que es separen segons el seu punt d'ebullició, tal i com es pot veure en la *Figura 1*².

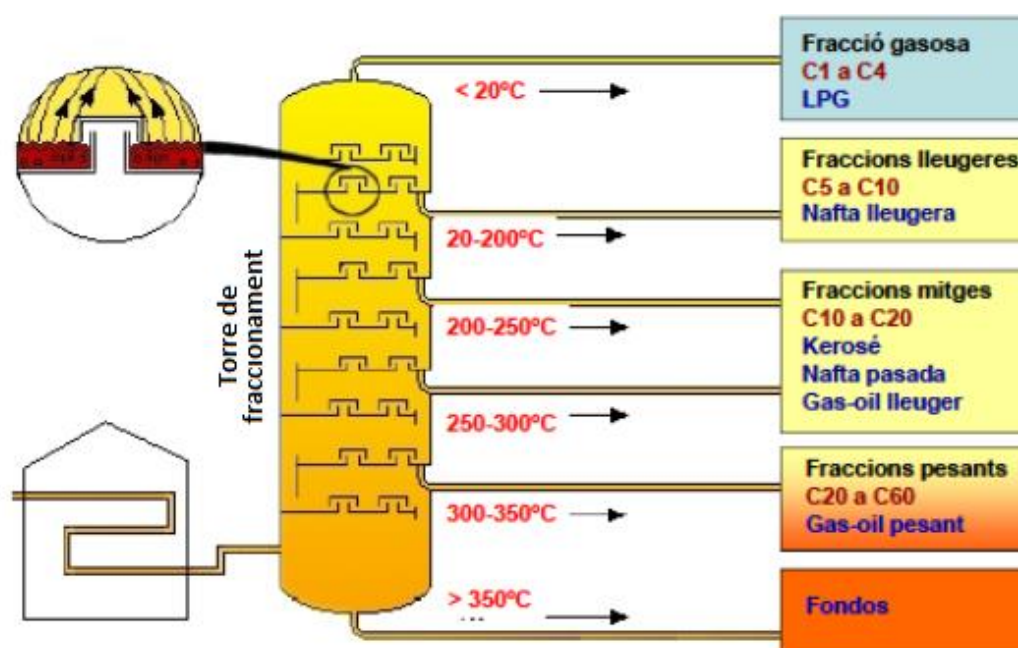


Figura 1. Esquema de la torre de destil·lació atmosfèrica del cru del petroli amb les diferents fraccions obtingudes

Les fraccions més lleugeres es situen a la part superior de la columna, concentrats en fase vapor, i les fraccions més pesades, es situen a la part inferior de la columna, concentrats en fase líquida. Les fraccions més pesades són conduïdes a una torre de destil·lació al buit per tal d'aprofitar una major part del cru. L'esquema de producció de la refinaria es pot consultar a la pàgina 56 de l'Annex.

Els productes resultants mantenen les característiques del cru processat. No obstant, es varien les seves estructures físiques i moleculars mitjançant mètodes de *cracking*, *reforming* i altres processos de conversió per tal de que siguin més útils. Finalment, es sotmeten a diversos processos de tractament i separació per tal d'obtenir els productes acabats i llestos per a ser comercialitzats³.

Una vegada obtinguts els productes a la planta de producció, aquests passen a analitzar-se al laboratori per tal de ser caracteritzats. Una de les anàlisis que es realitza és la destil·lació. El coneixement del rang d'ebullició del cru i dels productes acabats és essencial per la certificació de la qualitat, la conformitat ambiental, el control de processos de la refineria i per predir certes propietats físiques, així com la composició i el comportament del combustible durant el seu emmagatzematge i ús. Per exemple: la presència de components amb punts d'ebullició alts en gasoils pot afectar de forma significativa al grau de formació de depòsits sòlids de combustió.

El gasoil correspon a la categoria de destil·lats purs. Es tracta d'una mescla d'hidrocarburs que contenen entre 14 i 20 àtoms de carboni. El seu punt d'ebullició es troba entre els 220°C i els 390°C. Segons les seves característiques i el seu ús, el gasoil es pot classificar en tres tipus: *Gasoil A* (utilitzat per a vehicles d'automoció), *Gasoil B* (utilitzat en vehicles i maquinària agrícola, embarcacions i generadors) i *Gasoil C* (utilitzat en calderes de calefacció o en equips de producció de calor)⁴. En aquest estudi es centrarà l'atenció en els destil·lats mitjans del petroli, corresponents al gasoil de tipus A.

Actualment es realitza una destil·lació atmosfèrica, regida per la norma ASTM D86. El que es pretén és substituir aquest mètode per un mètode de destil·lació simulada mitjançant cromatografia de gasos, regit per la norma UNE-EN ISO 3924.

L'objectiu de la destil·lació simulada és simular les torres de destil·lació, predir el rendiment i mesurar els talls de la torre. La mostra líquida s'introdueix en la columna i els hidrocarburs es separen en ordre, segons el seu punt d'ebullició. Aquestes temperatures són assignades a l'eix del temps d'una corba de calibratge, que s'obté al fer passar una mostra coneguda d'hidrocarburs sota les mateixes condicions. D'aquesta manera, es cobreix el rang d'ebullició esperat de la mostra i s'obté la distribució del rang d'ebullició.⁵

En aquest treball es realitzarà una comparativa de resultats entre els dos tipus de destil·lació, veient així si realment són comparables i si el mètode de destil·lació atmosfèrica es pot substituir per la destil·lació simulada. Per dur-ho a terme, s'analitzaran mostres de diferents col·lectors (utilitzats per a omplir els tancs) i de tancs de gasoil, tant de preparació com d'inspecció (els tancs d'inspecció són els tancs que contenen els productes acabats i llestos per a ser comercialitzats). En el següent apartat, *Fonament Teòric*, s'explicaran ambdós mètodes amb detall. Finalment es realitzarà un estudi de precisió de l'analitzador de destil·lació simulada. Per a fer-ho, caldrà fer un estudi de la repetibilitat i la reproductibilitat del cromatògraf. S'analitzarà una mostra de gasoil procedent d'un tanc d'inspecció i s'avaluarà si el cromatògraf emprat en la destil·lació simulada compleix amb les dades establertes per la norma ASTM D86 i per la norma UNE-EN ISO 3924. El mètode d'anàlisi i el tractament estadístic s'explicaran en l'apartat de *Fonament Teòric*.

3. FONAMENTTEÒRIC

3.1. Estudi comparatiu entre la destil·lació atmosfèrica i la destil·lació simulada

Per tal de dur a terme la comparació d'ambdues destil·lacions, primerament es centrarà l'atenció en els mètodes emprats per a realitzar les anàlisis. Cal destacar que l'anàlisi per destil·lació atmosfèrica ha estat realitzada per els analistes de la sala de combustibles i només s'han tingut en compte els resultats que ells han obtingut.

3.1.1. Destil·lació atmosfèrica

1. Norma

El mètode de destil·lació atmosfèrica està basat en la norma ASTM D86.

2. Equipament

L'instrument utilitat per a dur a terme la destil·lació atmosfèrica és el destil·lador automàtic OPTIDIST™ de la marca comercial *Herzog by PAC*, tal i com es pot veure en la *Figura 2*. Està format per un matràs de destil·lació, un condensador i el bany de refredament associat, el recinte on es col·loca el matràs, una font de calor, un mesurador de temperatura i una proveta que s'utilitza per a recollir el destil·lat. També disposa de sistemes que mesuren i enregistren automàticament la temperatura d'ebullició i el percentatge de volum destil·lat.



Figura 2. Fotografia del destil·lador automàtic OPTIDIST™

3. Condicions d'inici

Per tal de poder inicial l'anàlisi, prèviament s'han de tenir en compte les següents consideracions:

- La posició de la proveta i la col·locació del matràs de destil·lació. S'ha de comprovar que la proveta estigui correctament posicionada en la càmera receptora i que el matràs que conté la mostra estigui correctament col·locat a sobre de la plataforma que escalfarà la mostra.
- El tub condensador ha d'estar net. Abans de començar l'anàlisi s'ha d'assegurar la neteja d'aquest per evitar les possibles impureses de mostres anteriors.
- El plat base. Segons el tipus de mostra, la mida del plat base varia. Com que s'està treballant amb mostres de gasoil, s'ha de tenir en compte que el plat base a utilitzar ha de ser el de diàmetre 50 (corresponent al plat més gran). Això és degut a que les mostres de gasoil contenen hidrocarburs més pesants que en el cas de les gasolines i, per tant, necessiten més superfície d'escalfor per que es volatilitzin.

4. Procediment

- Primerament, es mesuren 100mL de la mostra en una proveta i, seguidament, es transfereixen al matràs de destil·lació. Cal inclinar la proveta sobre el matràs durant uns minuts per tal d'aprofitar el màxim volum de mostra possible.
- A continuació, es tapa el matràs i es col·loca sobre la superfície escalfadora. El tap permetrà ajustar la sonda de temperatura de vapor. Aquesta sonda ha d'estar perfectament posicionada per tal de que les lectures siguin correctes.
- Una vegada s'ha col·locat correctament el matràs, es posiciona la proveta a la càmera receptora. En aquest punt es recollirà la mostra de destil·lació recuperada. El destil·lador automàtic OPTIDIST™ monitoritza contínuament el volum de destil·lat recuperat en forma de percentatge de recuperació. Per tal d'obtenir aquest percentatge, la càmera receptora està equipada amb un sistema òptic automàtic de mesura, que detecta la primera gota de condensació i mesura el volum de mostra que s'ha recuperat. Per tal de realitzar una correcta mesura, és important que la proveta disposi d'una placa de degoteig. Aquesta placa, fa que les gotes de destil·lat llisquin per les parets del cilindre on es troben els sensors, evitant que caiguin directament i provoquin un error de lectura.
- Una vegada s'ha comprovat que el muntatge és correcte, s'inicia la destil·lació. La mostra comença a escalfar-se i l'instrument regula la potencia d'escalfament automàticament per tal de complir els requisits estàndards del mètode. Durant la destil·lació, es poden observar a temps real les lectures de volum i temperatura que es van realitzant.
- Un cop finalitzada la destil·lació, els resultats es poden consultar a la pantalla de l'instrument o al programari de l'ordinador.

5. Mètode utilitzat

Per a dur a terme aquesta anàlisi, es segueix un mètode que presenta unes temperatures de destil·lació característiques per a les mostres de gasoil. Aquest mètode ja es troba present en el programa, anomenat *2-GOA-TK* y *COLECTORE*, que és el que s'utilitza per a realitzar les destil·lacions atmosfèriques i per a reportar les dades obtingudes.

Per tal de considerar que les dades obtingudes en aquest tipus de destil·lació són vàlides, s'han de complir els següents paràmetres:

- El IBP (*Initial Boiling Point*, punt inicial d'ebullició) ha d'estar entre 300 i 900 segons. Aquest temps indica quan triga la primera gota de mostra en destil·lar. Si la primera gota cau abans dels 300 segons, indica que la temperatura inicial d'escalfament és massa alta i si cau després dels 900 segons, indica que la temperatura inicial d'escalfament és massa baixa.

- El caudal de destil·lat ha d'estar entre 4-5mL/minut per tal de que la destil·lació sigui constant al llarg del temps.
- En el cas del gasoil, s'ha de complir que la temperatura de destil·lació quan s'ha recuperat el 95% del volum ha d'estar per sota dels 360°C.

3.1.2. Destil·lació simulada

1. Norma

El mètode de destil·lació simulada està basat en la norma UNE-EN ISO 3924.

2. Equipament

L'instrument utilitat per a dur a terme la destil·lació simulada és un cromatògraf de gasos Agilent 7890B, amb un detector de ionització de flama (FID), tal i com es pot observar en la *Figura 3*. Com indica la definició de la IUPAC: "La cromatografia és un mètode físic de separació, on els components que s'han de separar es troben distribuïts entre dues fases, una fase estacionària i una fase mòbil que elueix els analits en una direcció definida."⁶. La cromatografia de gasos es caracteritza per la naturalesa gasosa de la fase mòbil. La mostra (en el cas d'aquest estudi es tracta d'una mostra líquida) s'injecta al cromatògraf mitjançant un injector automàtic de temperatura programada.



Figura 3. Fotografia del cromatògraf de gasos Agilent 7890B

Com que l'injector es troba a una temperatura elevada, la mostra es vaporitza just abans d'entrar a la columna. Un cop entra en contacte amb el gas portador, els analits van passant per l'interior de la columna i van interaccionant amb la fase estacionària. Es produeix la destil·lació i, finalment, els analits arriben al detector. Els analits s'ordenen pel seu punt d'ebullició (els components més lleugers, apareixeran abans que els més pesants). D'aquesta manera, cada analit presenta una temperatura d'ebullició característica.

Quan la mostra arriba al detector i amb l'ajuda d'un ordinador, es genera la traducció del senyal en forma de cromatograma, on s'observen els pics que indiquen la presència dels diferents analits.

Les temperatures d'ebullició són assignades a l'eix del temps d'una corba de calibratge, que s'obté al fer passar una mostra coneguda d'hidrocarburs sota les mateixes condicions. D'aquesta manera, es cobreix el rang d'ebullició esperat de la mostra i s'obté la distribució del rang d'ebullició

El detector que presenta aquest equip és un detector de ionització de flama (FID). Aquest detector correspon a la *Figura 4*. És el més utilitzat en cromatografia de gasos. La mostra que es troba eluida en la fase mòbil arriba al detector i es crema per mitjà d'una petita flama. Aquesta flama ionitza els analits, creant un corrent elèctric que, posteriorment, es traduirà en el senyal que s'observa.⁶

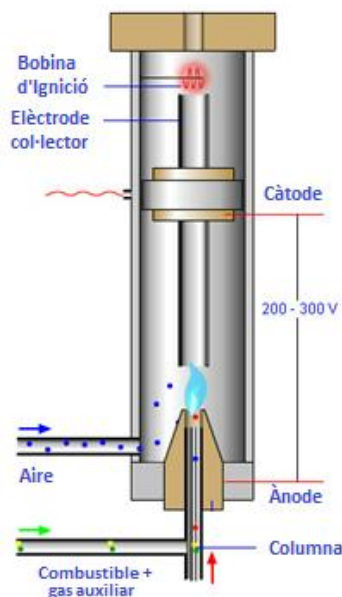


Figura 4. Esquema del detector FID

3. Condicions d'inici

Per tal de poder iniciar l'anàlisi, primerament s'ha de clicar sobre la icona *ISO EN 3924 (Online)*, que posarà en marxa el programa que connecta el cromatògraf amb l'ordinador. Seguidament, s'ha de seleccionar el mètode. En aquest cas, el mètode que s'utilitza ha estat dissenyat per *Analytical Controls by PAC* i s'anomena *ASTM D2887A ACCELERATED*. La seqüència d'anàlisi que s'ha de seleccionar és *ANALISIS.S* i el tipus de mostra que s'ha de marcar dependrà de si s'està realitzant una neteja (que s'hauria de seleccionar *Sample*) o una anàlisi de gasoil (que s'hauria de seleccionar *Gasoil*). En el sub-apartat *Mètode utilitzat* es centrarà l'atenció en les condicions de treball del cromatògraf.

4. Procediment

- Primerament, es seleccionen les mostres de gasoil dels diferents col·lectors i tancs de preparació o d'inspecció. Una alíquota de cada mostra es diposita en un vial d'aproximadament 2mL amb l'ajuda d'una pipeta Pasteur. Cada vial estarà perfectament numerat i identificat per tal de saber de quina mostra es tracta. Els vials es dipositen ordenadament al carrusel de l'injector automàtic.
- Es clica sobre la icona *ISO EN 3924 (Online)* i es comença a programar la destil·lació simulada. Per a fer-ho, es selecciona la seqüència *ANALISIS.S* i es clica sobre *Simdis* i, seguidament, sobre *Edit Sequence*. Quan s'obri la finestra s'haurà d'indicar el nom, el tipus de mostra i la posició del vial al carrusel. Una vegada editada la taula, es clica sobre *Close/Accept*.
- A continuació, s'han de guardar els canvis realitzats en la seqüència. Per a fer-ho, s'ha de clicar a sobre de *Simdis* i, seguidament, *Save Sequence*. Per tal de que la seqüència es comenci a executar, s'haurà de clicar sobre *RunControl* i, seguidament, *Run Sequence*.
- Per últim, per tal de visualitzar els informes, s'haurà de clicar sobre la icona de *AC Simdis Main*. Aquest programa integra i processa les dades obtingudes en la destil·lació i genera un informe.

5. Mètode Utilitzat

Tal i com s'ha comentat anteriorment, el mètode que s'utilitza per a la destil·lació simulada, ve dissenyat per *Analytical Controls by PAC* i s'anomena *ASTM D2887A ACCELERATED*. Al carregar un mètode, varien els paràmetres genèrics del cromatògraf, per tal de que es puguin obtenir resultats precisos per a cada tipus de mostra. Alguns dels paràmetres que es varien són: la temperatura del forn, el tipus de columna, el temps d'anàlisi, etc. En la següent taula, *Taula 1. Condicions de treball del cromatògraf segons el mètode ASTM D2887A ACCELERATED*, es recullen les condicions en les que treballa el cromatògraf per al mètode indicat.

Taula 1. Condicions de treball del cromatògraf segons el mètode ASTM D2887A ACCELERATED

Equip	Agilent 7890B (Serial: CN15313024) de Analytical Controls by PAC																		
Tipus de columna	Simdis Capillary Column. Dimensions: 10m longitud x 530µm de diàmetre i 0.88µm de mida de partícula. Temperatura màxima: 350°C																		
Gas portador	He. Flux: 29mL/min																		
Injector	Injector automàtic de temperatura programable de Analytical Controls by PAC. L'injector es troba a una pressió de 43.939 kPa. La següent taula recull les variacions de temperatura de l'injector: <table border="1" data-bbox="730 987 1378 1171"> <thead> <tr> <th></th><th>Gradient °C/min</th><th>Valor T °C</th><th>Temps d'espera min</th><th>Temps d'anàlisi min</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>T inicial</td><td>-</td><td>100</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr> <td>Tram 1</td><td>35</td><td>350</td><td>0</td><td>10</td></tr> </tbody> </table> Xeringa: 5µL Volum d'injecció: 0.1 µL					Gradient °C/min	Valor T °C	Temps d'espera min	Temps d'anàlisi min	T inicial	-	100	0	0	Tram 1	35	350	0	10
	Gradient °C/min	Valor T °C	Temps d'espera min	Temps d'anàlisi min															
T inicial	-	100	0	0															
Tram 1	35	350	0	10															
Detector	Detector de ionització de flama (FID). Temperatura: 350°C. Flux d'aire: 350mL/min, es manté constant. Flux H ₂ : 35mL/min. Flux N ₂ : 20mL/min.																		
Gradient de Temperatura del forn	La següent taula recull les variacions de temperatura del forn: <table border="1" data-bbox="730 1447 1378 1630"> <thead> <tr> <th></th><th>Gradient °C/min</th><th>Valor T °C</th><th>Temps d'espera min</th><th>Temps d'anàlisi min</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>T inicial</td><td>-</td><td>40</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr> <td>Tram 1</td><td>35</td><td>350</td><td>1.143</td><td>10</td></tr> </tbody> </table>					Gradient °C/min	Valor T °C	Temps d'espera min	Temps d'anàlisi min	T inicial	-	40	0	0	Tram 1	35	350	1.143	10
	Gradient °C/min	Valor T °C	Temps d'espera min	Temps d'anàlisi min															
T inicial	-	40	0	0															
Tram 1	35	350	1.143	10															

Fins que el cromatògraf no assoleix tots els paràmetres especificats, no comença l'anàlisi. Mentrestant, apareixerà a la pantalla *Not Ready* i la seqüència no començarà a executar-se.

3.2. Estudi de precisió de l'analitzador de destil·lació simulada (SIMDIS)

La norma ISO 3354 [ISO 1993] defineix la precisió com el “grau de concordança entre assaigs independents obtinguts sota unes condicions estipulades”. Aquestes condicions depenen dels factors que es variïn entre cadascun dels assaigs, com ara: el laboratori, l'analista, l'equip, etc.⁷

L'estudi de la precisió té com a objectiu descriure, en termes quantitativs, la capacitat del mètode per proporcionar resultats repetibles. Es pot estimar de diverses formes, depenent de les condicions en les que s'obtinguin els resultats. Les dues mesures de precisió extrema són la reproductibilitat (té una major variabilitat, ja que els assaigs es duen a terme en diferents laboratoris) i la repetibilitat (proporciona una menor variabilitat degut a que els assaigs es duen a terme durant períodes curts de temps, sense variar cap altre factor). També es pot estimar a partir de la precisió intermèdia que, tal i com indica el seu nom, s'obté en condicions que es troben entre la reproductibilitat i repetibilitat.⁸ En el cas d'aquest estudi, s'opta per l'estudi de la precisió per mitjà de la repetibilitat.

El disseny d'experiments que s'utilitza és l'anomenat jeràrquic⁹, ja que no s'analitzarà la mostra en diferents laboratoris, sinó que s'analitzaran dues rèpliques d'una mateixa mostra durant 7 dies en el mateix laboratori. En aquest tipus d'experiments, cada nivell d'un factor es troba associat a un únic nivell d'un altre factor. A la Figura 5 es pot observar un exemple de disseny d'experiments jeràrquic.

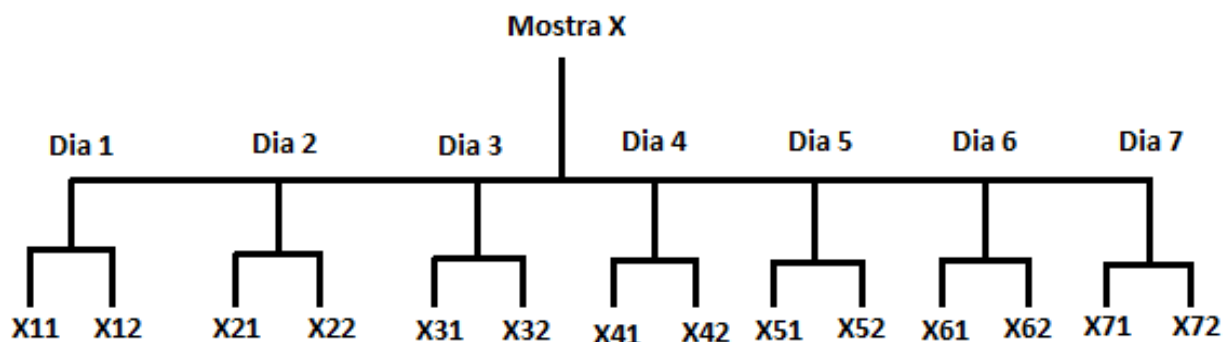


Figura 5. Disseny d'experiments jeràrquic per 7 sèries i 2 rèpliques

Per tal de dur a terme l'estudi de la precisió, s'hauran de realitzar el tractament de dades estadístic. Per a fer-ho, s'hauran de seguir els passos comentats en els següents apartats.

3.2.1. Eliminació de valors discrepants o outliers

El primer pas a seguir per tal de tractar les dades i poder fer l'estudi de precisió és comprovar que tots els valors obtinguts en les mesures són correctes. En algunes ocasions, es pot observar que un o més valors es diferencien de la resta. Aquests valors són coneguts com a valors discrepants o *outliers*. Poden aparèixer degut a errors de mesura, errors aleatoris o extrems i s'han d'eliminar per tal de que no interfereixin en el càlcul estadístic.

Per tal d'eliminar possibles valors discrepants, es poden utilitzar diferents mètodes que ajudin a la seva identificació, com són: el *Test Q de Dixon* o el *Test de Grubbs*. Degut a que la ISO recomana utilitzar el *Test de Grubbs* en preferència al *Test Q de Dixon*, l'estudi de presència de valors discrepants es realitzarà amb el *Test de Grubbs*.

El *Test de Grubbs* compara la desviació entre el valor sospitós i la mitjana mostral, amb la desviació estàndard de la mostra.⁹ Detecta un únic valor discrepant en un determinat moment. El valor discrepant s'elimina del conjunt de dades i es va repetint el càlcul fins que ja no es detectin valors discrepants. Aquesta prova s'utilitza quan les dades segueixen una distribució normal.

Quan s'utilitza un *Test de Grubbs*, s'han de tenir en compte les següents hipòtesis:

H_0 : Totes les mitjanes provenen de la mateixa població

H_1 : Hi ha, al menys, un valor discrepant en el conjunt de dades.

Els possibles valors discrepants es calculen a partir de la següent equació, *Equació 1*:

$$G = \frac{|\text{valor sospitós} - \bar{x}|}{s} \quad \text{Equació 1}$$

On $\bar{x}$ correspon al valor de la mitjana dels valors i s és el valor de la desviació estàndard.

3.2.2. Anàlisi de la variància (ANOVA)

Un cop s'ha comprovat que no hi ha presència de valors discrepants, s'ha de fer l'anàlisi de la variància. Aquest tipus d'anàlisi es porta a terme quan es volen comparar diferents mitjanes obtingudes a partir de dades experimentals, sotmeses a variació aleatòria i a un (o varis) factors controlats¹⁰.

Per tal de poder realitzar una anàlisi de la variància, s'han de tenir en compte els factors que es troben presents en la *Taula 2: Anàlisi de la variància*.

Taula 2. Anàlisi de la variància

Font	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Quadrat mitjà	F _{cal}
Entre grups	SS _A	K-1	$MS_A = \frac{SS_A}{K-1}$	$F_{cal} = \frac{MS_A}{MS_R}$
Dins dels grups	SS _R	N-K	$MS_R = \frac{SS_R}{N-K}$	
Total	SS _T	N-1	$MS_T = \frac{SS_T}{N-1}$	

- **Variància de la repetibilitat, MS_R:** S'obté a partir de la suma de quadrats dins dels grups (SS_R). Aquest factor indica les desviacions entre els resultats individuals de cada grup i la mitjana de cada grup. Es pot calcular a partir de l'Equació 2.

$$SS_R = \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ik} - \bar{x}_k)^2 \quad \text{Equació 2}$$

On K correspon al nombre de grups, n és el nombre de repeticions de cada grup, $\bar{x}$ és la mitjana del grup i x és el valor individual.

La variància de repetibilitat permet obtenir la desviació estàndard de la repetibilitat (S_r), que és el grau de dispersió de la distribució dels resultats de l'assaig en condicions de repetibilitat. Aquest valor es pot calcular a partir de l'Equació 3.

$$S_r = \sqrt{MS_R} \quad \text{Equació 3}$$

- **Límit de repetibilitat, r:** Diferència màxima esperada entre dos resultats obtinguts sota condicions de repetibilitat, amb un nivell de confiança del 95%. Es pot calcular tal i com s'indica a l'Equació 4.¹¹

$$r = t_{\alpha/2, v} \cdot \sqrt{2} \cdot S_r = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot S_r \quad \text{Equació 4}$$

On $t_{\alpha/2, v}$ correspon al valor de l'estadístic t tabulat, per un contrast de dues cues, amb un valor de α crític corresponent al 0,05 i amb v graus de llibertat. A efectes pràctics, el valor de $t_{\alpha/2, v}$ s'arrodoneix a 2. Aquest arrodoniment també s'aplica a l'hora de calcular el límit de reproductibilitat.

- **Variància entre grups, MS_A :** S'obté a partir de la suma de quadrats entre grups (SS_A). Aquest factor indica la desviació entre les mitjanes de cada grup i la mitjana global dels valors. Permet obtenir el grau de variabilitat entre dies. Es pot calcular a partir de l'Equació 5.

$$SS_A = \sum_{k=1}^K n_k (\bar{x} - \bar{\bar{x}})^2 \quad \text{Equació 5}$$

On K correspon al nombre de grups, n és el nombre de repeticions de cada grup, $\bar{x}$ és la mitjana del grup, $\bar{\bar{x}}$ és el valor de la mitjana global de tots els valors i N el nombre total de valors.

- **Variància de la reproductibilitat, MS_T :** S'obté a partir de la suma de quadrats total (SS_T). Aquest factor indica la variació total de les dades. És la suma de la variància de repetibilitat i la variància entre sèries. Es pot calcular a partir de l'Equació 6.

$$SS_T = SS_R + SS_A \quad \text{Equació 6}$$

La variància de la precisió intermèdia permet obtenir la desviació estàndard de la reproductibilitat (S_R), tal i com s'indica a l'Equació 7.

$$S_R = \sqrt{MS_T} \quad \text{Equació 7}$$

Es considera que la desviació estàndard de la reproductibilitat és assimilable a la desviació estàndard de la precisió intermèdia. Per tant, s'obté l'Equació 8.

$$S_R \equiv S_I \quad \text{Equació 8}$$

En l'estudi, s'assumeix que la variància de la precisió intermèdia és equivalent a la variància de reproductibilitat. Això és degut a que no és possible calcular la variància de reproductibilitat, perquè no es pot realitzar l'anàlisi en diferents laboratoris. Per tant, es considera que la variabilitat del factor dia és com si fos la variabilitat existent entre dos laboratoris diferents.

- **Límit de la reproductibilitat, R :** Diferència màxima esperada entre dos resultats obtinguts sota condicions de reproductibilitat, amb un nivell de confiança del 95%. Es pot calcular tal i com s'indica a l'Equació 9.¹¹

$$R = t_{\alpha/2, \nu} \cdot \sqrt{2} \cdot S_R = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot S_R \quad \text{Equació 9}$$

Els valors que s'obtenen del límit de repetibilitat (r) i del límit de reproductibilitat (R) es comparen amb els límits que indiquen les normes en les que estan basats els mètodes. Per tal de que un mètode analític compleixi la precisió de la norma establerta, s'ha de complir que:

$$r \leq r_{\text{norma}} \qquad R \leq R_{\text{norma}}$$

En l'estudi es recolliran els valors corresponents a la temperatura d'ebullició quan s'ha recuperat el 95% del volum de la mostra i la temperatura d'ebullició quan s'ha recuperat el 95% en massa de la mostra. Quan es tracta de valors en percentatge de volum, aquests valors s'obtenen mitjançant una correlació amb la norma ASTM D86 i quan es tracta de valors en percentatge de massa, aquests valors corresponen a les dades de la corba original, basada en la norma UNE-EN ISO 3924.

Per tant, els límits de repetibilitat i reproductibilitat obtinguts de les dades en percentatge de volum, es compararan amb els que indica la norma ASTM D86 i amb la UNE-EN ISO 3924, i els límits de repetibilitat i reproductibilitat obtinguts de les dades en percentatge de massa, es compararan solament amb els que indica la norma UNE-EN ISO 3924.

4. PART EXPERIMENTAL

4.1. Calibratge i verificació

Abans de començar a fer l'estudi comparatiu, s'ha calibrat i verificat el cromatògraf Agilent 7890B. Cal tenir en compte que les mostres de patró i de referència es troben a la nevera per tal de que els components de les mescles no es volatilitzin.

1. Reactius i material

- Vial de reacció de 2 mL sense tap, per a realitzar les neteges
- Patró comercial de calibratge: mescla d'hidrocarburs C₅-C₄₄ diluïda en SC₂
- Material de referència: Gasoil de verificació comercial

2. Programació de la seqüència i anàlisi

Primerament es canvia el *septum* de l'injector i es realitza un blanc per comprovar que la columna està neta. Per a fer-ho, es col·loca un vial destapat en la posició 1 del carrusel. Aquest vial servirà per a la neteja de la columna. Per a programar la seqüència del blanc, es clica sobre la icona del programa *ISO EN 3924 (Online)*. Sense variar el mètode, la seqüència que s'ha de seleccionar és: *BLANCO.S*. Seguidament, es clica sobre *Simdis i Edit Sequence* i s'obre una finestra en la qual es pot programar la seqüència. La finestra ha de quedar tal i com es mostra en la *Figura 6*.

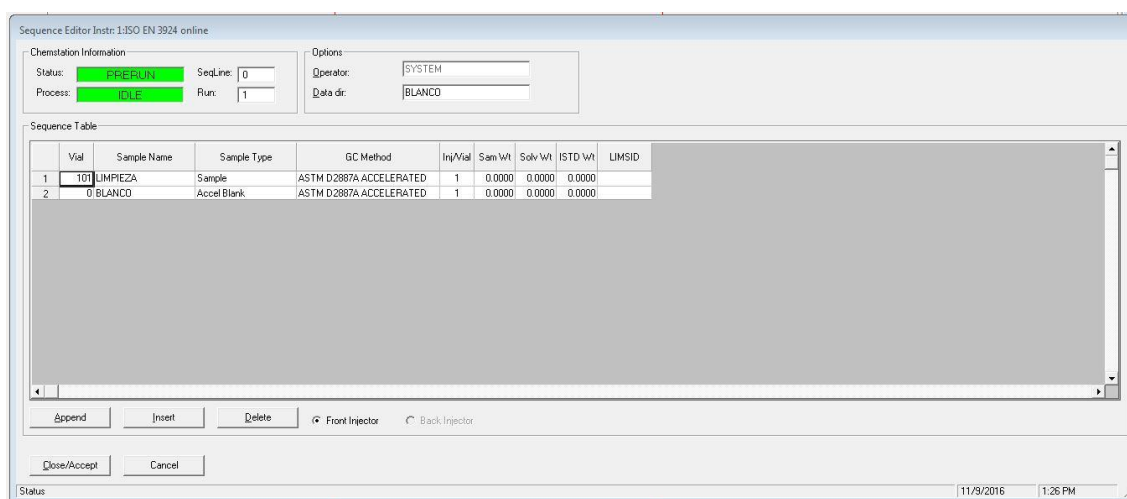


Figura 6. Programació de la seqüència del blanc

Quan s'acaba de programar la seqüència, es clica a sobre de *Close/Accept*. Seguidament, es clica sobre *Simdis i Save Sequence*. Per últim s'executa la seqüència clicant sobre *RunControl i Run Sequence*. Un cop executada la seqüència, s'obté l'informe mitjançant el programa *AC Simdis Main*. Quan s'observa que la línia del blanc està propera a zero i no apareixen pics d'impureses, es dona per vàlid i es comença amb el calibratge.

Per a calibrar l'equip, primerament es col·loca un vial destapat en la posició 1 del carrusel i el vial encapsulat del material de referència es col·loca a sobre de la tapa del forn del cromatògraf per tal d'escalfar-lo lleugerament. Quan la mescla passa a ser incolora, es col·loca en la posició 2 del carrusel. Es programa una nova seqüència. Aquest cop s'ha de seleccionar la seqüència de *CALIBRACION.S*, seguint el mateix procediment que amb el blanc. En aquest cas, la seqüència queda programada com es mostra en la *Figura 7*.

Sequence Editor Instr: 1:ISO EN 3924 online

Chemstation Information

Status: **PREPUN** SeqLine: 0
Process: **IDLE** Run: 1

Options

Operator: SYSTEM
Data dir: CALIBRACION

Sequence Table

Vial	Sample Name	Sample Type	GC Method	Inj/Vial	Sam Wt	Solv Wt	STD Wt	LIMSID
1	101 LIMPIEZA	Sample	ASTM D2887A ACCELERATED	1	0.0000	0.0000	0.0000	
2	102 CALIBRACION	Accel Cal 25950.150	ASTM D2887A ACCELERATED	1	0.0000	0.0000	0.0000	
3	101 LIMPIEZA	Sample	ASTM D2887A ACCELERATED	3	0.0000	0.0000	0.0000	

Append Insert Delete Front Injector Back Injector

Close/Accept Cancel

Status 11/9/2016 1:26 PM

Figura 7. Programació de la seqüència de calibratge

Per tal de guardar la seqüència i executar-la, es segueixen els mateixos passos que amb el blanc. Per últim, cal verificar el calibratge. Per a fer-ho, es col·loca el vial de neteja en la posició 1 del carrusel i el vial encapsulat del material de verificació en la posició 2 del carrusel. Es programa una nova seqüència. Aquest cop s'ha de seleccionar la seqüència de *VERIFICACIÓN.S*, seguint el mateix procediment que amb el blanc i el calibratge. En aquest cas, la seqüència queda programada com es mostra en la *Figura 8*.

Sequence Editor Instr: 1:ISO EN 3924 online

Chemstation Information

Status: **PREPUN** SeqLine: 0
Process: **IDLE** Run: 1

Options

Operator: SYSTEM
Data dir: VERIFICACION

Sequence Table

Vial	Sample Name	Sample Type	GC Method	Inj/Vial	Sam Wt	Solv Wt	STD Wt	LIMSID
1	101 LIMPIEZA	Sample	ASTM D2887A ACCELERATED	1	0.0000	0.0000	0.0000	
2	102 VERIFICACION	Accel Ref 25650.150	ASTM D2887A ACCELERATED	1	0.0000	0.0000	0.0000	
3	101 limpieza	Sample	ASTM D2887A ACCELERATED	3	0.0000	0.0000	0.0000	

Append Insert Delete Front Injector Back Injector

Close/Accept Cancel

Status 11/9/2016 1:27 PM

Figura 8. Programació de la seqüència de verificació

Per tal de guardar la seqüència i executar-la, es segueixen els mateixos passos que amb el blanc i amb el calibratge. Un cop feta la validació i el calibratge, ja es pot començar amb l'estudi comparatiu.

4.2. Estudi comparatiu entre la destil·lació atmosfèrica i la destil·lació simulada

Tal i com s'ha comentat anteriorment, es realitzarà un estudi comparatiu entre la destil·lació atmosfèrica i la destil·lació simulada. Cal remarcar, però, que l'anàlisi de destil·lació atmosfèrica ha estat realitzada per els analistes de la sala de combustibles del laboratori i, simplement, s'han recollit les dades proporcionades per ells.

Durant set dies es recullen mostres de diferents col·lectors i tancs de gasoil, tant de preparació com d'inspecció i es realitza, simultàniament, la destil·lació atmosfèrica i la destil·lació simulada. Les dades s'anoten en un full de càlcul, tenint en compte els percentatges en volum o massa que indiqui la norma.

Un cop duta a terme la recollida de dades, es realitza una anàlisi de comparació de mitjanes per tal de comprovar si els resultats obtinguts en la destil·lació atmosfèrica i en la destil·lació simulada difereixen entre si. S'ha centrat l'atenció en el punt d'ebullició que s'obté quan s'ha recuperat el 95% en volum de la mostra, ja que és en aquest punt on s'ha de complir l'especificació del producte acabat: "La temperatura d'ebullició del gasoil quan s'ha recuperat el 95% en volum de la mostra, ha de ser inferior a 360°C".

1. Reactius i material

- Mostra de gasoil procedent d'un col·lector, un tanc de preparació o un tanc d'inspecció
- Vial de reacció de 2mL sense tap, per a realitzar les neteges
- Vials de reacció de 2mL per encapsular amb la mostra
- Pipeta Pasteur per a recollir les mostres

2. Programació de la seqüència i anàlisi

Durant el període del 3 de novembre de 2016 a l'11 de novembre de 2016 s'han analitzat les mostres procedents dels col·lectors, dels tancs de preparació i dels tancs d'inspecció.

Les mostres dels tancs de preparació i d'inspecció que arriben al laboratori poden ser: de fons, mig o superfície del tanc. A la sala de combustibles es realitza una barreja d'aquestes mostres, per tal de fer una valoració global del tanc. Aquesta mescla és la que s'analitza pel mètode de destil·lació atmosfèrica i, per tant, és la que s'ha analitzat per destil·lació simulada. En algun cas, només ha arribat mostra d'una part del tanc, per tant s'ha analitzat directament la mostra pels dos mètodes per tal de poder fer la comparació.

En un full de càlcul es recullen les dades de les dues destil·lacions. Juntament amb aquestes dades, apareix la data de l'anàlisi i el número d'identificació de la mostra. En el cas dels tancs, s'especifica si es tracta d'una mescla o de quina alçada del tanc prové (superfície, mig o fons).

Com s'ha comentat anteriorment, cal tenir en compte que les dades obtingudes en la destil·lació simulada, que segueixen la norma UNE-EN ISO 3924, es troben correlacionades mitjançant un factor d'ajust amb la norma ASTM D86, per tal d'obtenir els valors en percentatge de volum i poder compararlos amb la destil·lació atmosfèrica.

La programació de la seqüència i l'anàlisi de la mostra s'ha dut a terme tal i com s'indica a la pàgina 12. Per tant, es centrarà l'atenció en l'obtenció de l'informe i les dades a partir del programa *AC Simdis Main*.

A l'obrir el programa, apareix la icona d'una carpeta. Es clica a sobre i es selecciona la carpeta anomenada *ANALISIS*. En ella, apareix una sub-carpeta amb les seqüències executades. A l'obrir l'informe, el primer que s'observa és el cromatograma.

Per obtenir els resultats, el programa té en compte el darrer blanc i el darrer calibratge que s'ha realitzat. S'ha de tenir molt en compte la línia del blanc (sempre s'ha de trobar per sota de la línia del cromatograma) per tal de que la integració sigui correcta. Durant l'anàlisi de les mostres, s'han anat realitzant diferents blancs degut a que s'observava una estabilització de la línia base. Cada cop es trobava més propera a zero i en alguns casos, la línia base del cromatograma es trobava per sota del blanc.

L'informe que s'obté, consta de 3 parts diferenciades:

- *Taula de correlació entre la norma ASTM D2887 i la norma ASTM D86.* En aquesta taula s'associa cada valor de percentatge de volum de mostra que s'ha recuperat amb un valor de punt d'ebullició, expressat en °C. El programa té com a dades inicials les que corresponen a la corba del TBP (*True Boiling Point*), les quals s'obtenen per mitjà de la norma ASTM D2887 (equivalent a la UNE-EN ISO 3924). Aquestes dades inicials es correlacionen amb la norma ASTM D86 mitjançant uns factors d'ajust, que són els que permeten obtenir els resultats en percentatge de volum recuperat.
- *Taula de distribució del punt d'ebullició.* En aquesta taula s'associa cada valor de percentatge de massa de mostra que s'ha recuperat amb un valor de punt d'ebullició, expressat en °C. Aquestes dades corresponen als valors de la corba del TBP original i segueixen la norma ASTM D2887 (equivalent a la UNE-EN ISO 3924).

- *Cromatograma*. Per últim, es troba el cromatograma corresponent a la destil·lació simulada. En ell, es poden observar el cromatograma de la mostra d'anàlisi i el cromatograma corresponent a el darrer calibratge realitzat, de tal manera que es poden identificar els diferents pics de les cadenes de carboni. Cal fer esment, que les mostres que presenten el component anomenat FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) presenten uns pics característics amb uns temps de retenció entre 4 i 5 minuts que no apareixen en les mostres de gasoil sense FAME. Aquest component correspon a un combustible d'origen no fòssil, format per una mescla d'èsters metílics d'àcids grassos que s'extreuen de l'oli de palma, colza i soja, molt semblants al gasoil i biodegradables, amb fórmula genèrica $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3$.

Amb les dades obtingudes de la destil·lació atmosfèrica i de la destil·lació simulada, es realitza una comparació de mitjanes. El càlcul realitzat es pot consultar a partir de la pàgina 29 de l'informe.

4.3. Estudi de precisió de l'analitzador de destil·lació simulada (SIMDIS)

Tal i com s'ha comentat anteriorment, es realitzarà un estudi de precisió d'un nou analitzador de destil·lació simulada (SIMDIS). Aquest analitzador està format per un cromatògraf de gasos i un detector de ionització de flama (GC-FID).

Durant set dies s'analitzen dues rèpliques d'una única mostra de gasoil amb FAME procedent d'un tanc d'inspecció (Tanc 116 amb número de mostra 202371943). La mostra es recull el 17 de novembre de 2016. Es decideix analitzar una mostra amb FAME degut a que la diferència que s'observa entre els valors obtinguts a partir de la destil·lació atmosfèrica i de la destil·lació simulada és major que quan la mostra no conté el component.

Les dades s'anoten en un full de càlcul, tenint en compte els percentatges en volum o massa recuperats que indiqui la norma.

Com s'ha comentat anteriorment, s'estudia la precisió a partir de la determinació de la precisió intermèdia. El factor de variabilitat és el dia en que es realitza l'anàlisi i s'assumeix que la precisió intermèdia és equivalent a la variància de la reproductibilitat. D'aquesta manera, es podrà realitzar la comparació entre els valors dels límits de reproductibilitat i repetibilitat de la norma i de l'instrument.

1. Reactius i material

- Mostra de gasoil amb FAME procedent d'un tanc d'inspecció
- Vial de reacció de 2mL sense tap, per a realitzar les neteges
- Vials de reacció de 2mL per encapsular amb la mostra
- Pipeta Pasteur per a recollir les mostres

2. Programació de la seqüència i anàlisi

Durant 7 dies, compresos dins del període del 17 de novembre de 2016 al 25 de novembre de 2016, s'han analitzat dues rèpliques diàries d'una mostra de tanc d'inspecció per destil·lació simulada. Amb l'ajuda d'una pipeta Pasteur, es recull una alíquota de la mostra en un vial d'aproximadament 2mL i s'encapsula. Aquest vial es col·loca al carrusel de l'injector automàtic del cromatògraf i s'analitza.

La programació de la seqüència es porta a terme de la mateixa manera que s'ha dut a terme en l'estudi de comparació. El procediment es pot consultar a la pàgina 12.

En aquest estudi, es torna a centrar l'atenció en els valors de punt d'ebullició quan s'ha recuperat el 95% en volum i massa de la mostra, degut a que és el punt on s'han de complir les especificacions del gasoil comercial. Les dades es recullen en una fulla de càlcul per tal de realitzar els càlculs pertinents. Les fórmules utilitzades són les que apareixen a la pàgines 15, 16 i 17. A partir dels valors del límit de reproductibilitat i de repetibilitat que s'han obtingut, es compara amb la norma pertinent i es determina la precisió del cromatògraf. Els valors dels límits es poden consultar a l'apartat *Càlculs, resultats i discussions*.

4.4.Canvi dels factors d'ajust

Es decideix re-calcular el factor d'ajust paral·lelament amb l'estudi de precisió. Per tal de fer-ho, s'han aprofitat els valors recollits anteriorment i s'ha demanat als analistes de la sala de combustibles que realitzin dues rèpliques d'anàlisi de la mateixa mostra per destil·lació atmosfèrica, durant els mateixos dies. Finalment es recullen tots els resultats en un full de càlcul.

Com s'ha comentat anteriorment, els dos mètodes no es regeixen per la mateixa norma. Per tant, s'ha de realitzar una correlació dels resultats per tal de que aquests siguin comparables. Aquesta correlació la porta a terme el programa informàtic que recull les dades del cromatògraf. Per defecte, el programa presenta un factor d'ajust corresponent a 1.

Aquest factor és el que es variarà per tal de minimitzar les diferències entre els valors obtinguts per ambdós mètodes.

1. Reactius i material

- Mostra de gasoil procedent d'un tanc d'inspecció
- Vial de reacció de 2mL sense tap, per a realitzar les neteges
- Vials de reacció de 2mL per encapsular amb la mostra
- Pipeta Pasteur per a recollir les mostres

2. Programació de la seqüència i anàlisi

Durant 7 dies, compresos dins del període del 17 de novembre de 2016 al 25 de novembre de 2016, s'han analitzat dues rèpliques diàries d'una mostra de tanc d'inspecció, tant per destil·lació atmosfèrica com per destil·lació simulada.

La programació de la seqüència i l'anàlisi es realitza de la mateixa manera que en el cas de l'estudi comparatiu i l'estudi de precisió. El procediment es pot consultar a la pàgina 12.

Per tal de canviar els factors d'ajust del programa del cromatògraf, es segueixen els següents passos:

1. Obrir el programa AC Simdis Main.
2. Clicar sobre la icona de la carpeta. Triar una de les anàlisis realitzades amb anterioritat i obrir un fitxer dels que apareixen a la finestra situada a la part esquerra.
3. Clicar sobre la icona *Type*. S'obrirà una finestra amb diverses pestanyes. Clicar sobre la que s'anomena *Define Reports*.
4. Quan aparegui el llistat, seleccionar *ASTM D86 Distribution*.
5. Clicar sobre *Adjust*. Apareixerà una nova finestra on es podran veure els factors d'ajust. A la columna *Factor* es pot observar que els valors corresponen a 1. Aquests seran els valors que s'han de variar amb els que s'han obtingut a l'hora de fer el càlcul. Els nous valors del factor d'ajust es poden consultar a l'apartat *Càlculs, resultats i discussions*.
6. Finalment es clica sobre *OK* per tal de que es guardin els canvis realitzats.

5. CÀLCULS, RESULTATS I DISCUSSIONS

En aquest apartat es discutiran els diferents càlculs realitzats i els resultats obtinguts en el calibratge, en la comparació entre la destil·lació atmosfèrica i la destil·lació simulada, en l'estudi de precisió de l'analitzador de destil·lació simulada i en el càlcul dels nous factors d'ajust.

5.1. Calibratge i verificació

En el següent apartat es mostren els resultats obtinguts en el calibratge i la verificació de l'equip.

5.1.1. Blanc

En la *Figura 9* es pot observar el cromatograma obtingut a l'hora d'aplicar la seqüència del blanc. Tal i com es pot veure, el valor del blanc es troba proper a zero i no apareixen pics d'impureses. Es dona com a bo. Cal recordar que durant les anàlisis, si la línia del blanc es troba per sobre de la línia del cromatograma, s'ha de repetir. Això és degut a que la integració, en aquesta situació, no seria correcta.

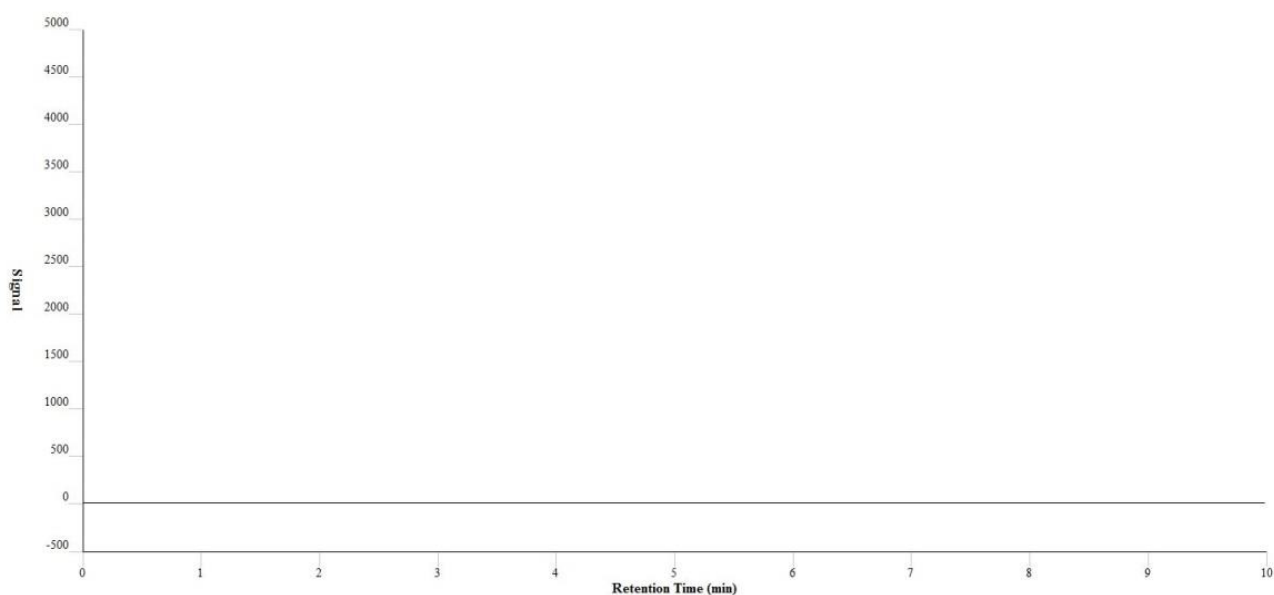


Figura 9. Cromatograma del blanc

5.1.2. Calibratge

En la *Figura 10* s'observa el cromatograma de calibratge. Mostra els temps de retenció de cada grup d'hidrocarburs, compresos entre compostos que contenen de 5 a 44 carbonis. Els temps de retenció i la cobra de calibratge es poden observar en la *Figura 11*.

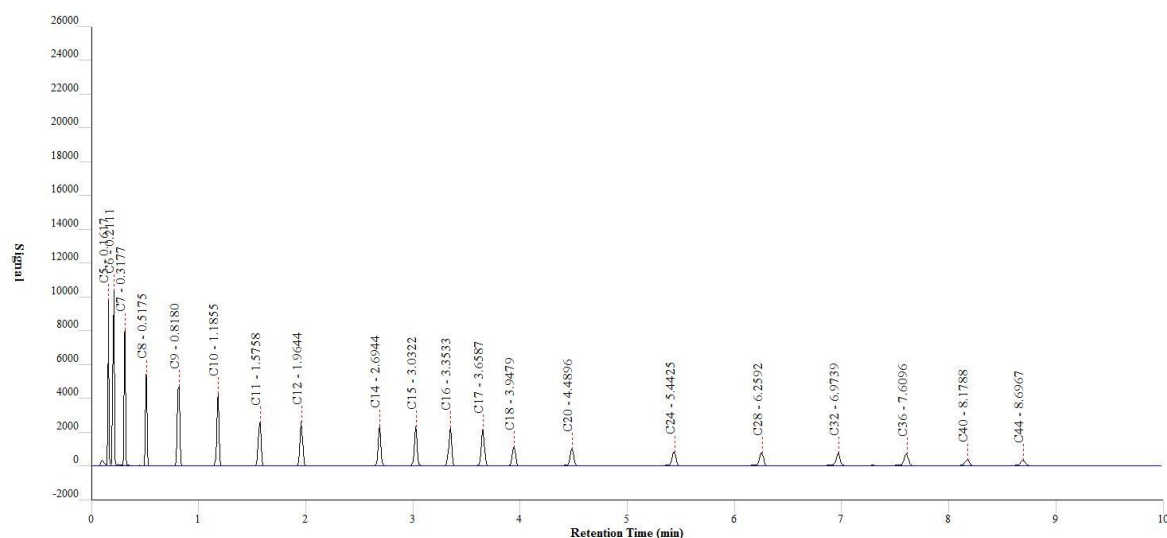
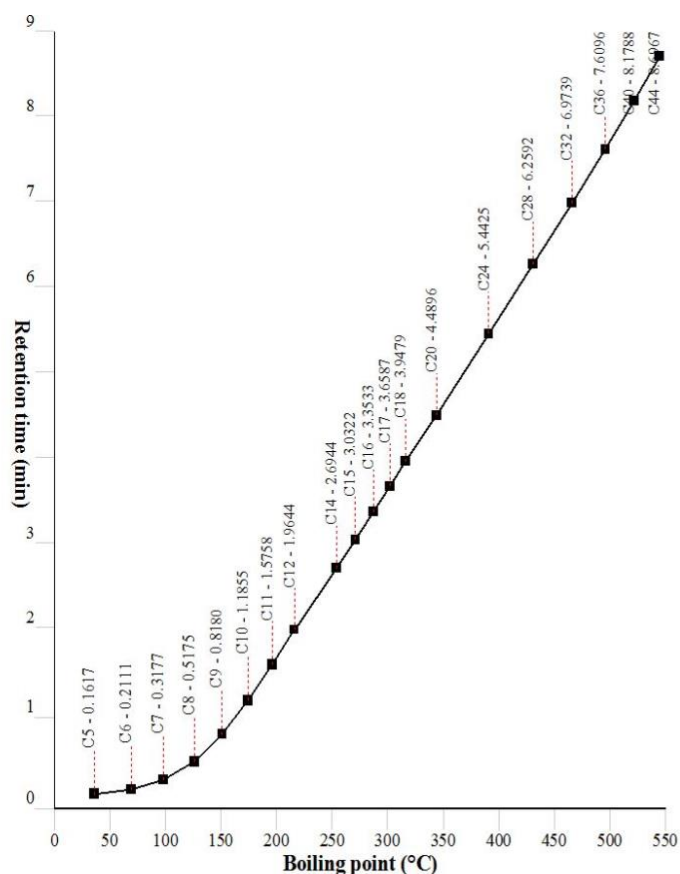


Figura 10. Cromatograma de calibratge



Calibration report:

Nr	Component	BP(°C)	Rt(min)	Skew	Resolution
1	C5	36.0	0.162		
2	C6	69.0	0.211		
3	C7	98.0	0.318		
4	C8	126.0	0.517	1.93	
5	C9	151.0	0.818		
6	C10	174.0	1.186		
7	C11	196.0	1.576		
8	C12	216.0	1.964		
9	C14	254.0	2.694		
10	C15	271.0	3.032		
11	C16	287.0	3.353		11.2
12	C17	302.0	3.659		
13	C18	316.0	3.948		R
14	C20	344.0	4.490		
15	C24	391.0	5.443		
16	C28	431.0	6.259		
17	C32	466.0	6.974		
18	C36	496.0	7.610		
19	C40	522.0	8.179		
20	C44	545.0	8.697		

Figura 11. Taula de temps de retenció i cobra de calibratge

Mitjançant la corba de calibratge, es troben els punts d'ebullició segons el percentatge en massa de mostra recuperada. Quan es realitza l'anàlisi, el programa fa una correlació entre aquesta corba i els valors descrits en la norma ASTM D86 per tal de donar els resultats en percentatge de volum.

5.1.3. Verificació

Per últim, es verifica l'equip. En la *Figura 12* s'observen els valors de desviació que accepta la norma i els calculats en l'anàlisi. No es mostra el cromatograma, ja que la informació d'interès de la verificació és el valor de la desviació (dBP °C).

Reference Check

Recovered mass%	Target Values	Determined Values		
	BP °C	dBP °C	BP °C	dBP °C
IBP	113.9	4.0	112.7	-1.2
5.0	157.6	2.0	156.8	-0.8
10.0	172.8	2.0	172.2	-0.6
20.0	196.3	2.0	195.5	-0.8
30.0	216.3	2.0	215.8	-0.5
40.0	235.6	2.0	235.2	-0.4
50.0	254.7	2.0	254.1	-0.6
60.0	272.4	2.0	271.6	-0.8
70.0	292.4	2.0	291.4	-1.0
80.0	312.3	2.0	311.5	-0.8
90.0	336.3	2.0	335.5	-0.8
95.0	352.0	2.5	351.9	-0.1
FBP	374.6	6.0	374.6	0.0

Figura 12. Valors de desviació en la verificació

Tal i com es pot observar, la desviació calculada pel programa (*Determined Values*) es troba dins dels límits establerts per la norma (*Target Values*). Es dona per correcta la verificació.

5.2. Estudi comparatiu entre la destil·lació atmosfèrica i la destil·lació simulada

Els resultats d'un mètode analític es poden contrastar amb els resultats d'un segon mètode analític mitjançant una comparació de mitjanes ($\bar{X}_1$ i $\bar{X}_2$). Prenent com a hipòtesi nul·la que els dos mètodes proporcionin el mateix resultat, és a dir $H_0: \mu_1 = \mu_2$, es necessita provar si $(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)$ difereix significativament de zero⁹. Mitjançant un *Test F* es comprovarà si les dues mostres tenen desviacions estàndard significativament diferents. Per últim, si les desviacions no difereixen molt (si el valor és proper a 1), es realitzarà un *Test estadístic t*, per tal de comprovar si la diferència entre les mitjanes mostrals és significativa o no.

El test de comparació de mitjanes es realitza amb els resultats obtinguts quan s'ha recuperat un 95% del volum de la mostra. Seguidament, es calcula la mitjana dels valors obtinguts cada dia. El valor de punt d'ebullició esperat ha de ser proper a 360°C. Finalment, es porta a terme una comparació pels col·lectors i una comparació pels tancs.

5.2.1. Col·lectors

Els valors recollits dels col·lectors en destil·lació atmosfèrica i destil·lació simulada es poden observar en la *Taula 3. Valors de destil·lació atmosfèrica per als col·lectors C3 i C4* i la *Taula 4. Valors de destil·lació simulada per als col·lectors C3 i C4*.

Taula 3. Valors de destil·lació atmosfèrica per als col·lectors C3 i C4

% V destil·la	03/11/2016		07/11/2016		08/11/2016		09/11/2016	10/11/2016		11/11/2016	
	C3	C4	C3	C4	C3	C4	C3	C3	C4	C3	C4
IBP	175,6	165,6	164,5	156,8	164,2	157,4	162,4	153,5	165,2	153,9	168,1
1%	190,0	179,4	178,1	169,4	179,6	171,1	176,1	166,9	181,5	171,7	182,5
5%	206,8	193,9	193,6	182,3	193,9	183,1	190,6	178,1	195,8	187,2	200,9
10%	221,9	206,2	209,1	192,6	209,0	194,5	205,2	189,7	210,2	201,1	218,3
15%	234,8	217,8	224,8	204,0	224,2	206,6	220,1	199,9	222,6	214,3	231,5
20%	247,5	229,0	238,6	214,8	237,8	217,8	234,5	210,9	233,1	226,6	242,5
30%	266,4	246,1	260,5	233,8	260,1	236,5	259,1	233,6	250,2	247,7	260,3
40%	280,9	260,6	277,0	251,5	276,8	253,3	277,4	255,2	264,6	265,9	274,6
50%	293,4	272,4	290,3	265,3	290,7	266,8	292,1	275,6	277,2	282,2	287,3
60%	305,2	284,3	303,0	279,2	303,9	280,1	305,7	293,7	290,7	297,0	299,9
65%	311,1	290,6	309,5	286,3	310,0	287,4	312,3	301,7	297,7	304,0	306,4
70%	317,3	296,9	315,7	293,7	316,2	294,7	318,7	309,7	305,1	311,3	313,3
80%	329,8	311,4	329,0	310,3	329,4	311,4	332,5	325,4	322,1	326,3	328,5
85%	337,1	319,7	336,5	319,8	336,4	321,0	340,0	333,7	344,5	334,6	337,4
90%	345,8	329,7	344,9	331,3	345,0	332,5	349,4	343,5	361,8	344,6	348,3
95%	358,5	344,0	357,9	347,9	357,2	349,7	363,9	357,8	361,8	360,7	363,9
FBP	366,2	353,9	365,7	359,3	366,2	361,9	370,7	366,8	369,1	368,0	372,5

Taula 4. Valors de destil·lació simulada per als col·lectors C3 i C4

% V destil·la	03/11/2016		07/11/2016		08/11/2016		09/11/2016		10/11/2016		11/11/2016	
	C3	C4	C3	C4	C3	C4	C3	C4	C3	C4	C3	C4
IBP	185,8	172,2	170,0	162,0	171,4	162,0	168,6	166,2	159,0	170,2	161,6	171,6
1%	188,2	174,4	173,4	164,4	174,6	164,8	171,4	169,6	161,8	173,8	165,0	175,8
5%	205,2	191,0	197,0	181,8	198,0	184,6	192,8	193,6	181,2	199,2	189,8	204,6
10%	223,2	207,2	214,4	195,2	215,0	197,8	209,6	208,6	193,4	213,8	204,2	219,6
15%	237,2	219,6	227,0	206,0	227,4	208,2	223,0	219,6	203,2	224,2	215,4	230,6
20%	248,2	229,6	238,6	216,2	238,8	218,6	235,2	230,2	213,8	234,6	227,0	241,6
30%	265,6	245,4	259,4	234,4	259,6	236,4	257	248,0	235,2	251,6	247,0	260,0
40%	280,0	258,4	275,6	250,2	276,0	251,8	274,8	262,6	255,6	265,4	264,6	274,6
50%	293,2	270,8	290,0	264,6	290,6	266,0	290,6	276,0	275,0	278,4	281,2	287,6
60%	306,4	283,6	305,2	278,8	305,8	280,0	306,2	289,8	293,8	292,2	298,2	301,0
65%	313,2	290,4	312,8	286,2	313,4	287,4	313,8	297,2	303,0	299,4	306,4	307,8
70%	320,8	297,2	320,0	293,6	320,4	294,8	321,0	304,6	311,6	307,0	314,2	314,6
80%	335,8	311,8	332,4	309,8	333,0	311,0	334,4	320,4	327,6	322,8	328,6	328,4
85%	341,8	320,4	339,0	318,6	339,4	319,8	341,4	329,2	335,4	331,4	336,0	336,4
90%	349,8	331,2	348,4	331,0	349,0	332,6	351,8	341,8	346,8	344,0	347,2	348,4
95%	362,6	345,2	361,4	347,8	362,4	349,8	366,4	359,4	362,6	361,0	363,4	365,0
FBP	377,0	359,4	372,2	361,2	373,0	363,2	377,8	373,0	375,0	373,6	376,4	377,4

El que primerament és realitza, és la comprovació de la presència de punts discrepants mitjançant un gràfic de residuals, tant per els valors de la destil·lació atmosfèrica com per els valors de la destil·lació simulada. Es representa la diferència de cada valor respecte la mitjana, imposant com a límits $-2s$ i $2s$, sent s la desviació estàndard del conjunt de valors. Els gràfics de residuals s'observen a la *Figura 13* i a la *Figura 14*.

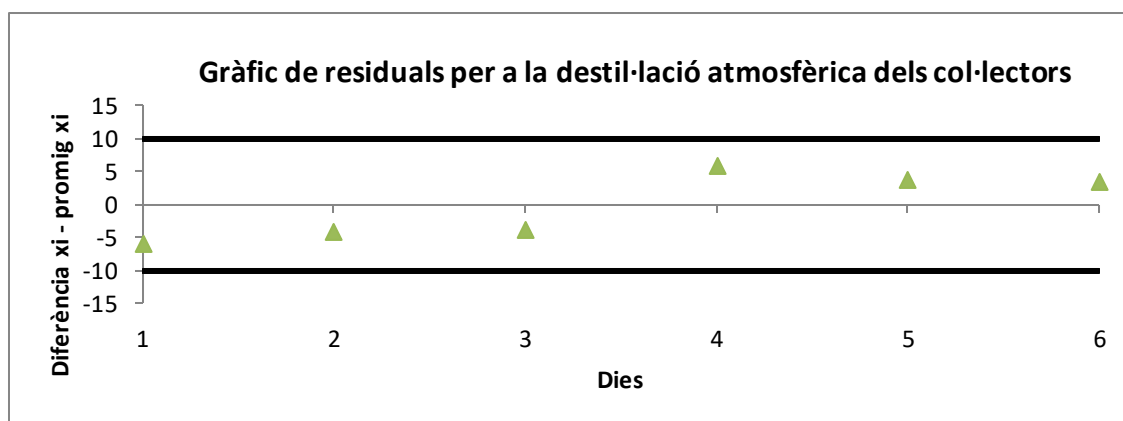


Figura 13. Gràfic de residuals per a la destil·lació atmosfèrica dels col·lectors

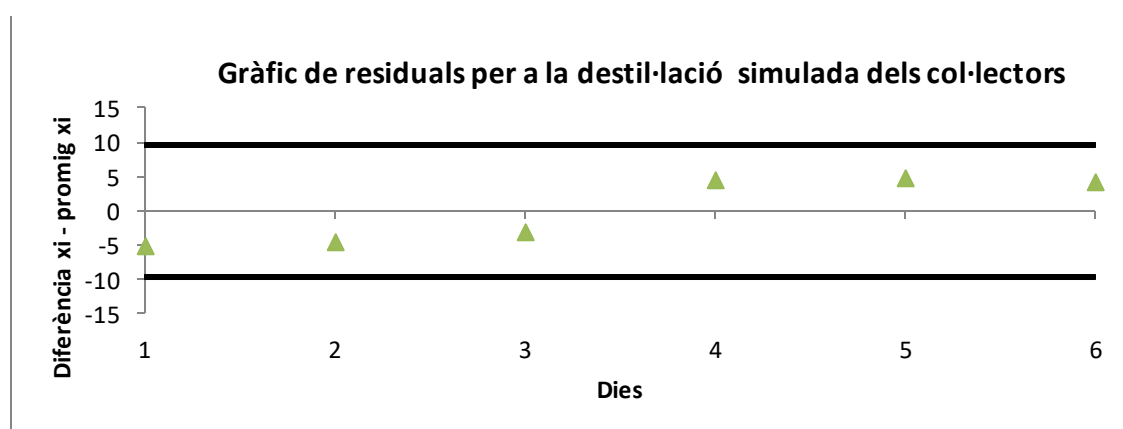


Figura 14. Gràfic de residuals per a la destil·lació simulada dels col·lectors

Tal i com es pot observar, no apareix cap punt discrepant en cap dels gràfics de residuals, ja que els valors es troben dins dels límits establerts. Per tant, es continua amb la comparació de mitjanes, sense descartar cap punt.

A continuació s'ha de comprovar si les desviacions estàndard són relativament diferents o no. Per tal de comprovar-ho, es realitza un *Test estadístic F*. Es calcula mitjançant l'*Equació 10*.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad \text{Equació 10}$$

Les desviacions es situen de tal manera que el valor de F quedi positiu. Si la hipòtesi nul·la que s'ha formulat anteriorment és certa, la relació entre les variàncies haurà de tenir un valor proper a 1. Es calcula tal i com s'indica en l'*Equació 11*.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{5.004^2}{4.856^2} = 1.062 \quad \text{Equació 11}$$

A continuació, tenint en compte els 5 graus de llibertat del numerador i del denominador (n_1-1 i n_2-1), es consulta la taula de valors crítics de F per a un contrast de dues cues amb un nivell de confiança del 95%⁹. El valor que s'obté és de $F=7.146$. Com que el valor que s'ha calculat és inferior al de les taules, es considera que no hi ha diferències significatives entre les dues desviacions, per un nivell de confiança del 95%.

Finalment, per tal de veure si la diferència entre les dues mitjanes mostrals és significativa o no, s'ha de realitzar un *Test estadístic t*. Es calcula mitjançant l'*Equació 12*.

$$t = \frac{(x_1 - x_2)}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \text{Equació 12}$$

El valor de s es calcula prèviament mitjançant l'*Equació 13*, la qual ens permet obtenir la variància.

$$s^2 = \frac{(n_1-1) \times s_1^2 + (n_2-1) \times s_2^2}{(n_1+n_2-2)} \quad \text{Equació 13}$$

Tenint en compte que el valor de n serà el nombre de valors de mesures que s'han realitzat, un total de 6 determinacions, s'obté l'*Equació 14*. D'aquí podrem obtenir el valor de la desviació estàndard, s , a partir de l'*Equació 15*.

$$s^2 = \frac{(6-1) \times 5.004^2 + (6-1) \times 4.856^2}{(6+6-2)} = 24.31 \quad \text{Equació 14}$$

$$s = \sqrt{24.31} = 4.931 \quad \text{Equació 15}$$

Finalment, es substitueixen els valors a l'*Equació 12* i s'obté el valor calculat de l'estadístic t . S'ha de tenir en compte que x correspon a la mitjana de valors de cada conjunt i n , al nombre de determinacions. Aquest valor s'observa en l'*Equació 16*.

$$t = \frac{(359.3 - 357.0)}{4.931 \times \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{6}}} = 2.847 \quad \text{Equació 16}$$

L'estadístic t té $n_1 + n_2 - 2$ graus de llibertat. Es busca el valor teòric de l'estadístic t amb 10 graus de llibertat i un nivell de confiança del 95%. El valor que s'obté és de $t_{10}=2.23$.⁹ Tal i com es pot observar, el valor obtingut experimental és major que el valor obtingut a partir de les taules.

Aquest fet indica que la diferència entre els dos resultats sí que és significativa i que no es pot acceptar la hipòtesi nul·la ($H_0 = \mu_1 = \mu_2$). Si es pren atenció al valor de les mostres, es pot observar una diferència d'aproximadament dos graus entre els valors d'ambdues mitjanes. Això és degut a la variabilitat de la mostra.

5.2.2. Tancs

A continuació, es realitza el mateix tractament estadístic per a les mostres dels tancs, utilitzant les mateixes equacions comentades en l'apartat anterior.

Els valors recollits dels tancs en destil·lació atmosfèrica i destil·lació simulada es poden observar en la *Taula 5. Valors de destil·lació atmosfèrica per als tancs* i la *Taula 6. Valors de destil·lació simulada per als tancs*.

Taula 5. Valors de destil·lació atmosfèrica per als tancs

	03/11/2016		04/11/2016		07/11/2016		08/11/2016		09/11/2016		10/11/2016			11/11/2016	
% V destil·la	153	113	153	126	152	126	152	126	152	126	152	115	125	115	152
IBP	163,2	165,8	165,5	163,6	161,3	159,6	162,7	157,2	163,8	157,2	164,3	166,5	168,3	163,2	162,6
1%	175,4	177,7	171,1	176,9	176,4	171,4	177,2	171,6	178,0	171,7	177,6	183,4	182	180,8	176,4
5%	187,7	193,1	190,4	190,9	191,3	185,5	191,5	184,3	193,1	184,2	190,3	199,4	196,3	198,9	191,1
10%	199,4	207,0	203,0	203,1	205,8	196,4	207,0	195,5	208,1	195,8	204,9	213,4	211,4	214,7	205,5
15%	210,8	218,1	216,1	214,2	220,6	207,4	223,7	206,5	223,7	207,0	219,3	225,7	223,1	227,1	219,2
20%	223,6	229,1	229,8	225,0	235,5	218,4	237,2	217,5	237,8	217,5	232,4	235,4	234,1	237,8	233,2
30%	248,6	247,3	253,0	243,6	258,7	238,9	259,7	237,6	260,5	238,1	256,5	252,7	251,3	255,6	256,4
40%	268,6	262,8	272,4	259,7	276,4	255,3	276,8	253,9	277,2	255,0	274,4	267,3	265,7	269,5	274,3
50%	285,7	276,0	287,9	272,7	290,8	269,7	290,8	268,4	291,2	269,0	289,2	280	279,0	282,8	282,4
60%	300,6	289,5	302,1	285,6	304,3	283,4	303,9	282,1	304,6	283,0	302,9	293,9	292,7	295,8	302,7
65%	307,6	296,6	309,1	292,3	310,9	290,4	310,3	289,3	310,9	290,1	309,5	300,4	299,7	302,7	309,3
70%	314,4	304,0	315,6	299,3	317,1	298,0	316,6	296,6	317,2	297,7	315,9	306,8	307,1	309,8	315,9
80%	328,1	320,4	329,3	315,0	330,3	314,9	329,9	313,3	330,7	314,5	329,5	321,2	323,4	325,3	329,7
85%	335,5	329,8	336,8	324,1	337,6	324,3	337,1	322,8	338,0	324,2	336,7	330	333,1	334,5	337,2
90%	344,2	340,8	345,7	334,8	346,3	335,7	345,8	334,2	346,8	335,9	345,4	340	344,5	345,6	346,0
95%	357,3	355,7	359,2	349,5	359,2	352,4	359,1	350,4	360,9	353,6	358,3	354,2	361,6	361,0	359,7
FBP	366,0	364,3	366,5	359,7	367,5	361,7	366,4	361,5	367,4	361,9	366,8	357,7	368,2	370,2	367,1

Taula 6. Valors de destil·lació simulada per als tancs

	03/11/2016		04/11/2016		07/11/2016		08/11/2016		09/11/2016		10/11/2016			11/11/2016	
% V destil·la	153	113	153	126	152	126	152	126	152	126	152	115	125	115	152
IBP	168,2	172,4	170,4	169,2	169,2	163,0	169,2	162,6	170,0	162,8	169,0	169,8	170,4	170,4	168,2
1%	169,6	174,6	173,0	172,2	172,2	165,6	172,4	165,4	173,2	165,4	172,0	173,6	174,0	174,4	171,2
5%	182,2	191,4	192,2	192,8	194,4	185,6	195,0	185,2	195,4	185,2	193,6	200	199,6	202,2	193,0
10%	201,0	208,0	207,2	206,8	211,8	199,0	212,6	198,6	212,6	198,6	210,2	215,2	214,2	217,0	209,0
15%	216,0	220,6	219,4	217,2	225,0	209,8	225,6	209,2	225,6	209,2	223,0	225,8	224,8	227,8	221,6
20%	227,6	231,0	231,0	226,8	236,8	220,2	237,2	219,6	237,4	219,6	235,0	236,4	235,2	238,4	233,6
30%	248,0	247,6	252,2	244,4	258,2	238,4	258,4	237,8	258,6	237,6	256,2	254,2	253,0	256	254,6
40%	266,4	261,6	270,4	259,0	275,4	253,8	275,4	253,4	275,6	253,4	273,6	268,2	267,4	270	272,2
50%	283,4	275,2	287,0	272,4	290,4	268,2	290,2	267,8	290,4	267,8	289,2	281	280,6	282,8	288,2
60%	299,8	289,4	303,6	286,0	306,0	282,8	305,6	282,4	305,8	282,2	305,0	294,4	294,2	296,2	304,4
65%	308,2	297,0	311,6	293,2	313,4	290,4	313,2	289,8	313,4	289,8	312,8	301,4	301,4	303,2	312,2
70%	316,8	304,6	319,0	300,4	320,6	298,0	320,2	297,4	320,6	297,4	320,0	308,8	308,8	310,6	319,6
80%	333,0	321,0	332,2	315,2	333,4	314,0	332,8	313,4	333,2	313,4	332,8	323,8	324,0	325,4	332,6
85%	339,0	330,6	338,8	323,4	340,0	322,6	339,4	322,2	339,8	322,2	339,4	332,2	332,6	333,6	339,4
90%	347,2	342,0	348,6	335,0	349,8	334,8	349,0	334,2	349,4	334,4	349,2	344,2	344,6	345,4	349,2
95%	360,4	356,4	362,2	350,6	363,6	351,4	362,2	350,8	363,0	350,8	363,0	360,2	361,0	361,2	363,2
FBP	375,0	370,6	373,2	362,6	374,2	364,2	373,0	363,6	374,0	363,6	374,0	372,2	373,8	372,8	374,2

Els gràfics de residuals que s'obtenen corresponen a la *Figura 15* i *Figura 16*.

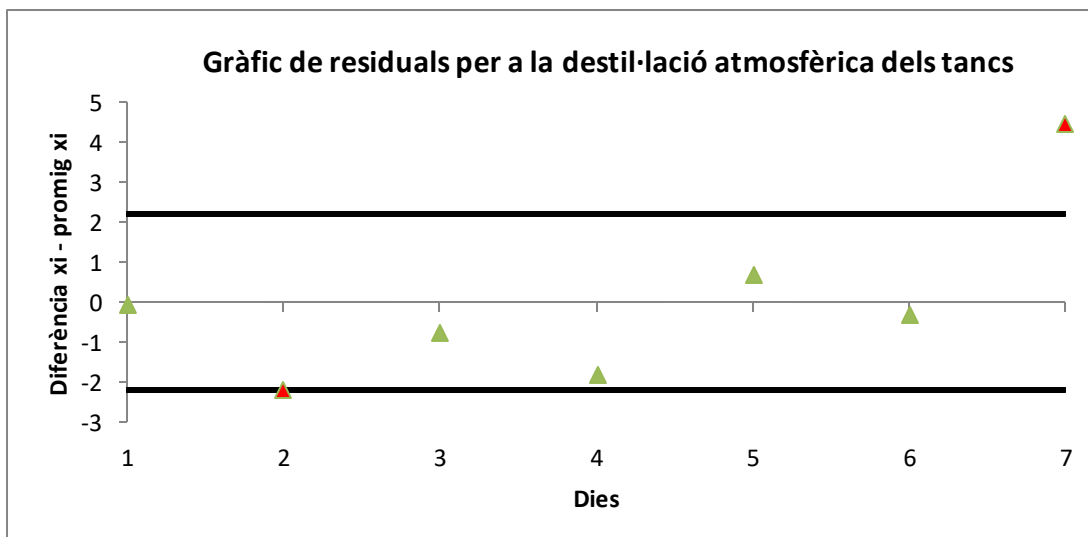


Figura 15. Gràfic de residuals per a la destil·lació atmosfèrica dels tancs

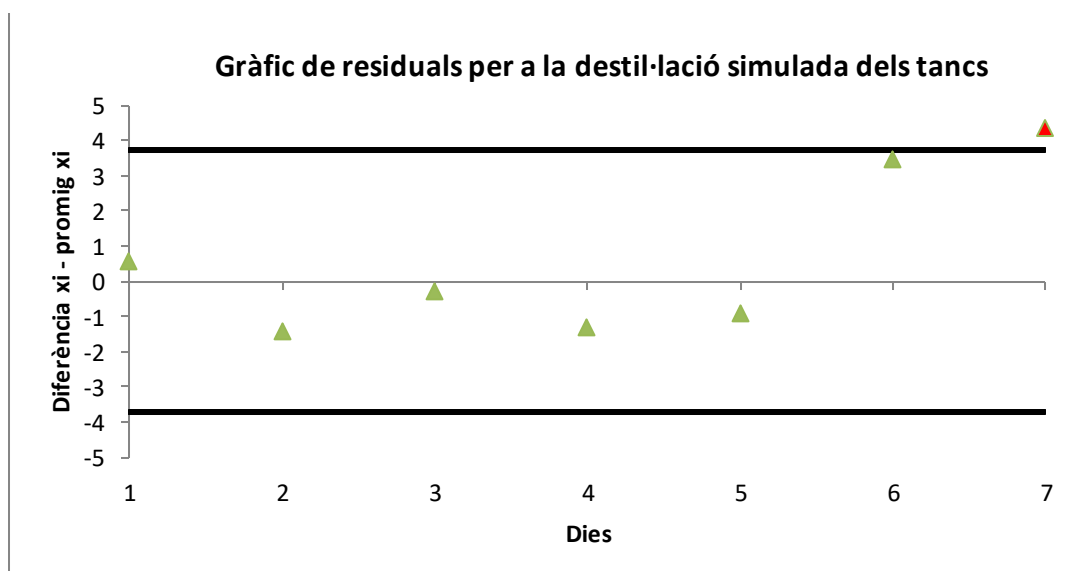


Figura 16. Gràfic de residuals per a la destil·lació simulada dels tancs

Tal i com es pot observar, en la *Figura 15* apareixen dos punts discrepants. Són els corresponents als dies 2 i 7. En la *Figura 16* també es poden observar un punt discrepant, corresponent al dia 7. Aquests punts s'eliminen i no es tenen en compte a l'hora de fer l'anàlisi de resultats.

A continuació s'ha de comprovar si les desviacions estàndard són relativament diferents o no. Per tal de comprovar-ho, es realitza un *Test estadístic F*. Es calcula mitjançant l'*Equació 10* comentada anteriorment. Substituint els valors, s'obté l'*Equació 17*.

$$F = \frac{1.852^2}{0.924^2} = 4.016$$

Equació 17

Tenint en compte els 6 graus de llibertat del numerador i del denominador (n_1-1 i n_2-1), es consulta la taula de valors crítics de F per a un contrast de dues cues amb un nivell de confiança del 95%⁹. El valor que s'obté és de $F=7.388$. Com que el valor que s'ha calculat és inferior al de les taules, es considera que no hi ha diferències significatives entre les dues desviacions, per un nivell de confiança del 95%.

Finalment, per tal de veure si la diferència entre les dues mitjanes mostrals és significativa o no, s'ha de realitzar un *Test estadístic t*. Es calcula mitjançant l'*Equació 12*, comentada anteriorment. Substituint els valors, s'obtenen l'*Equació 18*, l'*Equació 19* i l'*Equació 20*.

$$s^2 = \frac{(5-1) \times 0.925^2 + (6-1) \times 1.852^2}{(5+6-2)} = 2.286 \quad \text{Equació 18}$$

$$s = \sqrt{2.286} = 1.512 \quad \text{Equació 19}$$

$$t = \frac{(357.8 - 356.1)}{1.512 \times \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{6}}} = 1.882 \quad \text{Equació 20}$$

L'estadístic t té $n_1 + n_2 - 2$ graus de llibertat. Es busca el valor teòric de l'estadístic t amb 9 graus de llibertat i un nivell de confiança del 95%. El valor que s'obté és de $t_9=2.26$.⁹ Tal i com es pot observar, el valor obtingut experimental és menor que el valor obtingut a partir de les taules. En el cas dels tancs, s'accepta la hipòtesi nul·la ($H_0=\mu_1=\mu_2$) i les mitjanes si que són comparables. Quan es pren atenció en el valor de les mitjanes, es pot observar que hi ha una diferència d'un grau entre elles, degut a la variabilitat de la mostra.

Com que s'observa que en els col·lectors les diferències són majors i que en el cas dels tancs les mitjanes són comparables, es proposa re-calcular el factor d'ajust per tal de minimitzar aquestes diferències. Aquest càlcul es fa paral·lelament amb l'estudi de precisió, ja que la mostra que s'analitza és sempre la mateixa i, d'aquesta manera, s'elimina el factor de variabilitat de la mostra.

5.3. Estudi de precisió de l'analtzador de destil·lació simulada (SIMDIS)

Tal i com s'ha comentat anteriorment, només s'han recollit les dades que corresponen a la destil·lació simulada, ja que es vol estudiar la precisió del cromatògraf on es realitza aquest tipus de destil·lació. En aquest cas, es tenen en compte els resultats obtinguts tant en percentatge de volum com en percentatge de massa. Els valors del límit de repetibilitat i reproductibilitat calculats a partir de les dades en percentatge de volum es compararan amb els valors acceptats per la norma ASTM D86 i els valors de límit de repetibilitat i de reproductibilitat calculats a partir de les dades obtingudes en percentatge de massa, es compararan amb la norma UNE-EN ISO 3924.

L'estudi de precisió, a l'igual que succeeix amb l'estudi comparatiu, es realitza amb els resultats obtinguts quan s'ha recuperat un 95% del volum o massa de la mostra. Com s'ha comentat en apartats anteriors, això és degut a que és el punt de major interès en les especificacions del producte acabat.

En la següent taula, *Taula 7. Dades de destil·lació simulada en %V*, es poden observar els valors de temperatura d'ebullició respecte al percentatge de mostra destil·lada, en valors de percentatge de volum.

Taula 7. Dades de destil·lació simulada en %V

	17/11/2016		18/11/2016		21/11/2016		22/11/2016		23/11/2016		24/11/2016		25/11/2016	
% V destil·lat	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102
IBP	164,0	163,4	163,6	163,8	161,8	163,0	161,6	162,4	162,4	162,4	162,4	162,4	162,6	162,6
1%	166,8	166,2	166,6	166,8	164,8	166,0	164,6	165,4	165,4	165,2	165,4	165,2	165,6	165,4
5%	187,4	186,8	187,2	187,4	185,8	186,6	186,0	186,0	186,2	186,0	186,0	186,2	186,2	186,2
10%	202,2	201,6	201,8	202,0	200,2	201,0	200,8	200,6	200,6	200,4	200,4	200,6	200,6	200,4
15%	213,4	213,0	213,2	213,4	211,4	212,4	212,2	211,8	212,0	211,8	211,6	212,0	212,0	211,8
20%	224,8	224,4	224,6	224,8	222,6	223,8	223,4	223,2	223,4	223,0	222,8	223,2	223,2	223,0
30%	246,6	246,2	246,4	246,6	244,8	245,8	245,4	245,2	245,4	245,0	244,8	245,2	245,2	245,0
40%	265,8	265,6	265,8	265,8	264,4	265,2	265,0	264,8	265,0	264,6	264,6	264,8	264,8	264,6
50%	283,6	283,6	283,6	283,6	282,8	283,2	283,0	282,8	283,0	282,8	282,8	282,8	282,8	282,6
60%	301,2	301,2	301,2	301,2	300,4	300,8	300,6	300,4	300,6	300,4	300,4	300,4	300,6	300,2
65%	309,6	309,2	309,6	309,6	308,8	309,2	309,0	308,8	309,0	308,8	308,8	308,8	309,0	308,6
70%	317,4	317,4	317,4	317,4	316,8	317,0	316,8	316,6	316,8	316,6	316,6	316,6	316,8	316,4
80%	331,0	331,0	331,0	331,0	330,6	330,8	330,6	330,4	330,6	330,6	330,4	330,4	330,6	330,4
85%	337,8	337,8	337,8	337,8	337,6	337,6	337,6	337,4	337,6	337,4	337,4	337,4	337,6	337,4
90%	347,8	347,6	347,8	347,6	347,6	347,6	347,4	347,4	347,6	347,4	347,4	347,4	347,6	347,6
95%	361,6	361,6	361,6	361,6	361,6	361,6	361,6	361,6	361,8	361,6	361,6	361,6	361,8	361,8
FBP	373,2	373,2	373,2	373,2	373,6	373,4	373,4	373,6	373,6	373,6	373,8	373,8	374,2	374,4

Si es pren atenció en els valors obtinguts, s'observa que la diferència de resultats entre les diferents anàlisis és molt baixa. Això ja deixa preveure que el mètode serà precís.

Seguidament, es realitza la comprovació de la presència de punts discrepants. Per tal de poder comprovar de forma visual si hi ha algun valor discrepant, es realitza un gràfic de residuals. En ell, es representa la diferència de cada rèplica respecte la mitjana, imposant com a límits $-2s$ i $2s$, sent s la desviació estàndard del conjunt de valors. El gràfic de residuals que s'obté correspon a la *Figura 17*.

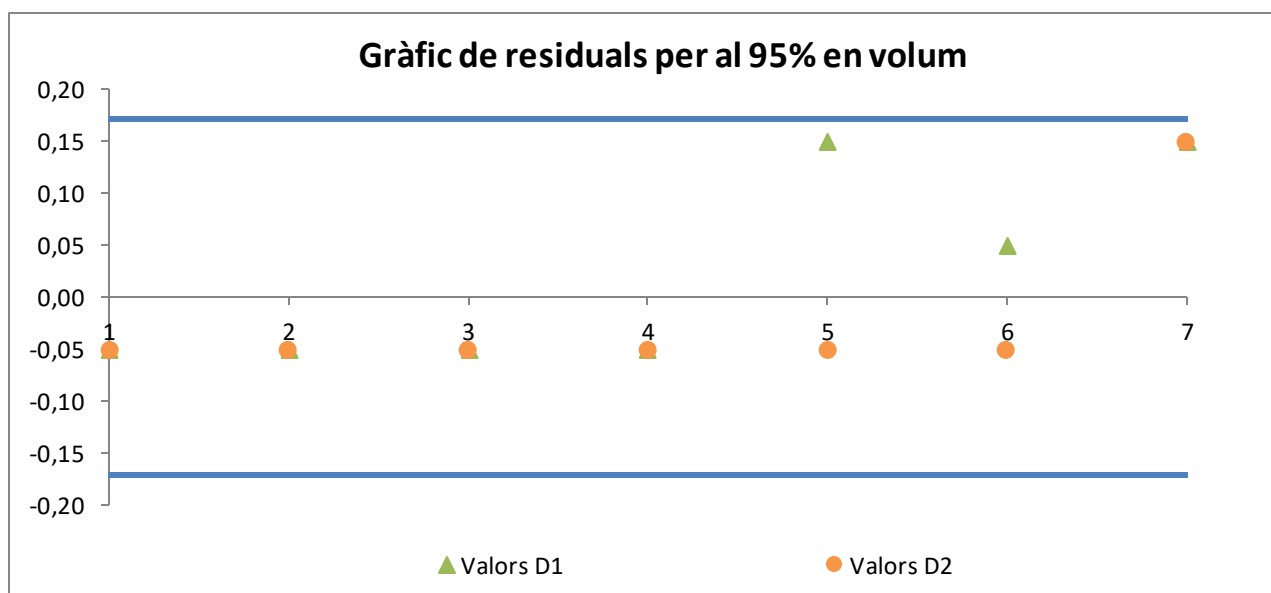


Figura 17. Gràfic de residuals per al 95% en volum

Si s'observa el gràfic de residuals, es pot veure que no hi ha cap punt que sobrepassi els límits calculats a partir de les desviacions. No hi ha cap valor discrepant en el conjunt de dades.

Juntament amb el gràfic de residuals, es decideix realitzar un *Test de Grubbs*. Aquest test estadístic es realitza a partir de les equacions comentades a la pàgina 15.

Primerament, es calcula l'estadístic G amb el valor màxim. S'obté l'Equació 21.

$$G = \frac{|\text{valor sospitos} - \bar{x}|}{s} = \frac{|361.8 - 361.6|}{0.085} = 1.755 \quad \text{Equació 21}$$

A continuació, es comprova el valor teòric de G per un nivell de confiança del 95% i per un contrast de dues cues, amb un nombre d'observacions corresponent a 14. Aquest valor correspon a $G=2.371$.¹² Com es pot observar, aquest valor és menor al valor de G calculat. S'accepta la hipòtesi nul·la (H_0 : Totes les mitjanes provenen de la mateixa població).

Es realitza el mateix càlcul per al valor més petit. S'obté l'Equació 22.

$$G = \frac{|\text{valor sospitos} - \bar{x}|}{s} = \frac{|361.6 - 361.7|}{0.085} = 0.585 \quad \text{Equació 22}$$

Es torna a comprovar el valor teòric de G per un nivell de confiança del 95% i per un contrast de dues cues, amb un nombre d'observacions corresponent a 14. Aquest valor correspon a $G=2.371$.¹²

Com es pot observar, aquest valor és menor al valor de G calculat. Per tant, s'accepta la hipòtesi nul·la (H_0 : Totes les mitjanes provenen de la mateixa població). Es pot concloure que no hi ha cap valor discrepant en el conjunt de valors.

Un cop s'ha comprovat que no hi ha presència de valors discrepants, es realitza l'anàlisi de variància. Els resultats que s'obtenen es troben recollits a la *Taula 8. Anàlisi de variància per al 95% en volum*.

Taula 8. Anàlisi de variància per al 95% en volum

Font	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Quadrat mitjà	F_{cal}
Entre grups	0.070	6	0.012	3.267
Dins dels grups	0.025	7	0.004	
Total	0.095	13	0.007	

L'obtenció del valor de F ens permet comprovar si hi ha discrepàncies entre les mitjanes. Per tant, s'ha de comparar el valor obtingut mitjançant l'anàlisi de variància i el valor obtingut en consultar el valor tabulat de F , per un contrast d'una cua, amb $K-1$ i $N-K$ graus de llibertat. K correspon al nombre de grups i N correspon al nombre de valors. Per tant, es consulta el valor tabulat per a 6 i 7 graus de llibertat. El valor correspon a $F_{tab}=4.207$.⁹ Tal i com es pot observar, el valor de F_{cal} és menor que el valor de F_{tab} . Per tant, no hi ha diferències significatives entre les mitjanes. Això indica que no hi ha diferències significatives entre els valors obtinguts en diferents dies (la variabilitat entre dies és baixa).

A continuació, mitjançant els valors obtinguts en l'anàlisi de variància, es procedeix a realitzar el càlcul dels límits de repetibilitat i reproductibilitat. Aquests límits es calculen amb les equacions descrites en la pàgines 15, 16 i 17. A l'aplicar-les, s'obtenen l'*Equació 23* i l'*Equació 24*.

$$r = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot S_r = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{0.004} = 0.17 \quad \text{Equació 23}$$

$$R = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot S_R = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{0.007} = 0.24 \quad \text{Equació 24}$$

S'obtenen els límits que s'observen a la *Taula 9. Límits de repetibilitat i reproductibilitat en %V per SIMDIS*.

Taula 9. Límits de repetibilitat i reproductibilitat en SIMDIS (ASTM D86)

Límit	
Repetibilitat	0.17
Reproductibilitat	0.24

Un cop obtinguts els límits de repetibilitat i reproductibilitat, aquest s'han de comparar amb els valors que s'estableixen a la norma.

Primerament, es centrarà l'atenció en la norma ASTM D86 de l'any 2012 per tal de comprovar que els valors obtinguts per destil·lació simulada milloren els establerts per la norma que segueix la destil·lació atmosfèrica.

Segons les característiques que presenta el gasoil, la norma ASTM D86 caracteritza aquest tipus de combustible com un combustible pertanyent al grup 4, els quals comencen a destil·lar a una temperatura superior als 100°C.¹³ Aquesta classificació ens permetrà calcular els valors dels límits de repetibilitat i reproductibilitat més adients per aquest tipus de mostra.

Consultant la norma, s'observa que apareix una taula de valors de precisió mesurada en límits de repetibilitat i reproductibilitat per a un mètode de destil·lació automàtica. Tot i així, les taules només arriben fins als 340°C per un volum destil·lat del 95%. Tal i com s'ha comentat en diverses ocasions, les especificacions per al gasoil comercial indiquen que quan s'ha recuperat el 95% de la mostra, la temperatura d'ebullició ha d'estar al voltant de 360°C, sense arribar a superar aquest valor.

Per tal de trobar els límits de repetibilitat, es representen els valors de la taula, corresponents al 95% de mostra destil·lada, i s'extrapola la temperatura de 360°C per tal de trobar els límits. La representació dels valors es pot observar en la *Figura 18*.

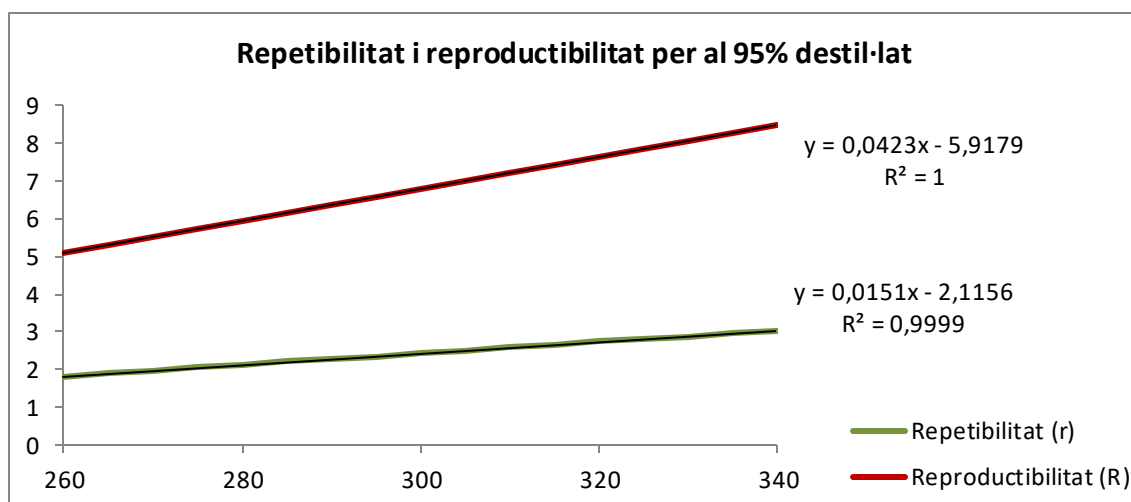


Figura 18. Gràfic de repetibilitat i reproductibilitat

Mitjançant les equacions de les rectes obtingudes, es pot dur a terme l'extrapolació i trobar els valors dels límits de repetibilitat i reproductibilitat. Aquests valors es troben mitjançant l'Equació 25 i l'Equació 26.

$$\text{Repetibilitat: } y = (0.0151 \times 360) - 2.1156 = 3.3204 \quad \text{Equació 25}$$

$$\text{Reproductibilitat: } y = (0.0423 \times 360) - 5.9179 = 9.3101 \quad \text{Equació 26}$$

Els valors extrapolats obtinguts dels límits de repetibilitat i reproductibilitat es troben recollits en la Taula 10. Límits de repetibilitat i reproductibilitat ASTM D86 (2012).

Taula 10. Límits de repetibilitat i reproductibilitat ASTM D86 (2012)

Límit ASTM D86 (2012)	
Repetibilitat	3.3
Reproductibilitat	9.3

Degut a que els valors es troben extrapolant el punt en una recta, es decideix consultar la norma en una versió anterior a l'any 2012. En aquest cas, es tracta de la norma ASTM D86 de l'any 2007.

En la norma, apareix una taula amb les equacions corresponents al càlcul del límit de repetibilitat i reproductibilitat per a un valor del 95% de mostra destil·lada mitjançant un mètode automàtic. Aquestes equacions corresponen a l'Equació 27 i l'Equació 28.¹⁴

$$\text{Repetibilitat: } r = 1.1 + 1.08S_c \quad \text{Equació 27}$$

$$\text{Reproductibilitat: } R = 2.0 + 2.53S_c$$

Equació 28

On S_c correspon al pendent de la corba. Per tal de trobar el valor de S_c , cal tenir en compte els punts d'ebullició obtinguts quan s'ha recuperat el 90% i el 95% del volum de la mostra. Aquests valors corresponen a les mitjanes dels valors obtinguts durant els dies en que s'ha realitzat l'estudi de precisió, per al 90% i per al 95% de volum recuperat. S'obté l'Equació 29.

$$S_c = 0.2 \times (T_{95\%} - T_{90\%}) = 0.2 \times (361.7 - 347.6) = 2.819$$

Equació 29

Una vegada obtingut el valor de S_c , ja es poden calcular els valors dels límits de repetibilitat i reproductibilitat descrits en les equacions 27 i 28. S'obtenen l'Equació 30 i l'Equació 31.

$$\text{Repetibilitat: } r = 1.1 + 1.08S_c = 1.1 + (1.08 \times 2.819) = 4.144$$

Equació 30

$$\text{Reproductibilitat: } R = 2.0 + 2.53S_c = 2.0 + (2.53 \times 2.819) = 9.131$$

Equació 31

En la següent taula, *Taula 11. Límits de repetibilitat i reproductibilitat ASTM D86 (2012 i 2007)*, es poden observar els límits obtinguts a partir de les dues versions de la norma ASTM D86.

Taula 11. Límits de repetibilitat i reproductibilitat ASTM D86 (2012 i 2007)

	Repetibilitat (r)	Reproductibilitat (R)
ASTM D86 (2012)	3.3	9.3
ASTM D86 (2007)	4.1	9.1

Tal i com es pot comprovar, els valors són força semblants. Per tant, s'accepten els valors de l'extrapolació. Tot i així, es decideix utilitzar els valors de la norma de 2007, degut a que es tracta de valors documentats i no d'una aproximació mitjançant una extrapolació.

Finalment, es comparen els valors dels límits obtinguts en l'estudi de precisió amb els valors dels límits que s'obtenen a partir de la norma ASTM D86. Cal recordar que per tal de que un mètode analític compleixi la precisió establerta per la norma, s'ha de complir que:

$$r \leq r_{\text{norma}} \quad R \leq R_{\text{norma}}$$

Per tal de poder fer la comparació d'una manera més visual, la *Taula 12. Comparació de límits de repetibilitat i reproductibilitat SIMDIS vs. ASTM D86* recull els valors dels límits de l'estudi i de la norma per a un volum del 95% de mostra destil·lada.

Taula 12. Comparació de límits de repetibilitat i reproductibilitat SIMDIS vs. ASTM D86

	Repetibilitat (r)	Reproductibilitat (R)
ASTM D86	4.1	9.1
Cromatògraf CR-18	0.17	0.24

Com es pot observar, tant el límit de repetibilitat com el límit de reproductibilitat obtinguts en l'estudi de precisió són molt menors que els establerts per la norma ASTM D86. Es compleix que la destil·lació simulada presenta millores de repetibilitat i reproductibilitat respecte la destil·lació atmosfèrica.

Per tal de confirmar la repetibilitat i la reproductibilitat del mètode, es comparen els valors dels límits amb els que facilita la norma UNE-EN ISO 3924. La norma indica que els valors en percentatge de massa i en volum presenten els mateixos límits de repetibilitat i reproductibilitat¹⁵. Aquesta comparació es pot veure en la *Taula 13. Comparació de límits de repetibilitat i reproductibilitat SIMDIS vs. UNE-EN ISO 3924 (%V)*.

Taula 13. Comparació de límits de repetibilitat i reproductibilitat SIMDIS vs. UNE-EN ISO 3924 (%V)

	Repetibilitat (r)	Reproductibilitat (R)
UNE-EN ISO 3924	1.2	5.0
Cromatògraf CR-18	0.17	0.24

Tal i com es pot observar, els límits de repetibilitat i reproductibilitat són molt menors que els establerts per la norma. Per tant, el mètode es precís per a la norma UNE-EN ISO 3924.

A continuació es repeteix l'estudi, utilitzant els valors corresponents al percentatge de mostra destil·lada. En la següent taula, *Taula 14. Dades de destil·lació simulada en %M*, es poden observar els valors de temperatura d'ebullició respecte al percentatge de mostra destil·lada, en valors de percentatge de massa.

Taula 14. Dades de destil·lació simulada en %M

	17/11/2016		18/11/2016		21/11/2016		22/11/2016		23/11/2016		24/11/2016		25/11/2016	
% M destil·lat	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102
IBP	111,0	110,2	110,4	110,4	108,0	109,8	106,4	108,8	108,6	108,6	109,2	108,6	109,2	109,0
1%	122,8	122,2	122,4	122,6	121,4	122,0	121,0	121,4	121,4	121,4	121,6	121,6	121,6	121,6
5%	155,0	154,4	154,8	155,0	153,2	154,2	153,8	153,6	153,6	153,6	153,4	153,6	153,8	153,6
10%	175,6	175,0	175,4	175,6	174,2	174,8	174,4	174,4	174,4	174,4	174,2	174,4	174,4	174,4
15%	195,4	195,2	195,4	195,4	193,2	194,6	194,2	193,8	194,0	193,8	193,6	194,0	194,0	193,8
20%	211,2	210,8	211,0	211,2	209,0	210,2	209,8	209,4	209,6	209,4	209,2	209,6	209,6	209,4
30%	240,0	239,6	239,8	240,0	237,6	239,0	238,6	238,2	238,4	238,2	237,8	238,4	238,4	238,0
40%	265,4	265,2	265,2	265,4	264,0	264,8	264,6	264,2	264,4	264,2	264,0	264,2	264,2	264,0
50%	287,4	287,2	287,4	287,4	286,6	287,0	286,8	286,6	286,8	286,6	282,6	286,6	286,6	286,4
60%	307,6	307,4	307,4	307,4	306,2	306,8	306,6	306,2	306,6	306,2	306,2	306,2	306,4	306,0
65%	317,8	317,8	317,8	317,8	317,2	317,6	317,2	317,2	317,2	317,0	317,0	317,0	317,2	317,0
70%	330,0	329,8	330,0	329,8	329,2	329,6	329,4	329,2	329,4	329,2	329,0	329,0	329,2	328,8
80%	351,2	351,0	351,0	351,0	350,4	350,8	350,6	350,4	350,6	350,4	350,4	350,4	350,6	350,2
85%	355,8	355,8	355,8	355,6	355,6	355,8	355,6	355,6	355,6	355,6	355,6	355,6	355,6	355,4
90%	368,2	368,2	368,2	368,2	368,0	368,0	368,0	367,8	368,0	368,0	368,0	367,8	368,0	368,0
95%	386,0	386,0	386,0	385,8	386,0	385,8	385,8	385,8	386,0	385,8	385,8	385,8	386,0	386,0
FBP	424,4	424,6	424,4	424,4	426,6	425,4	426,2	426,6	426,4	426,8	427,2	427,2	428,4	428,6

Seguidament, tal i com s'ha realitzat en el cas dels valors en percentatge de volum, es realitza la comprovació de la presència de punts discrepants. En la *Figura 19* es pot observar el gràfic de residuals per als valors de percentatge de massa.

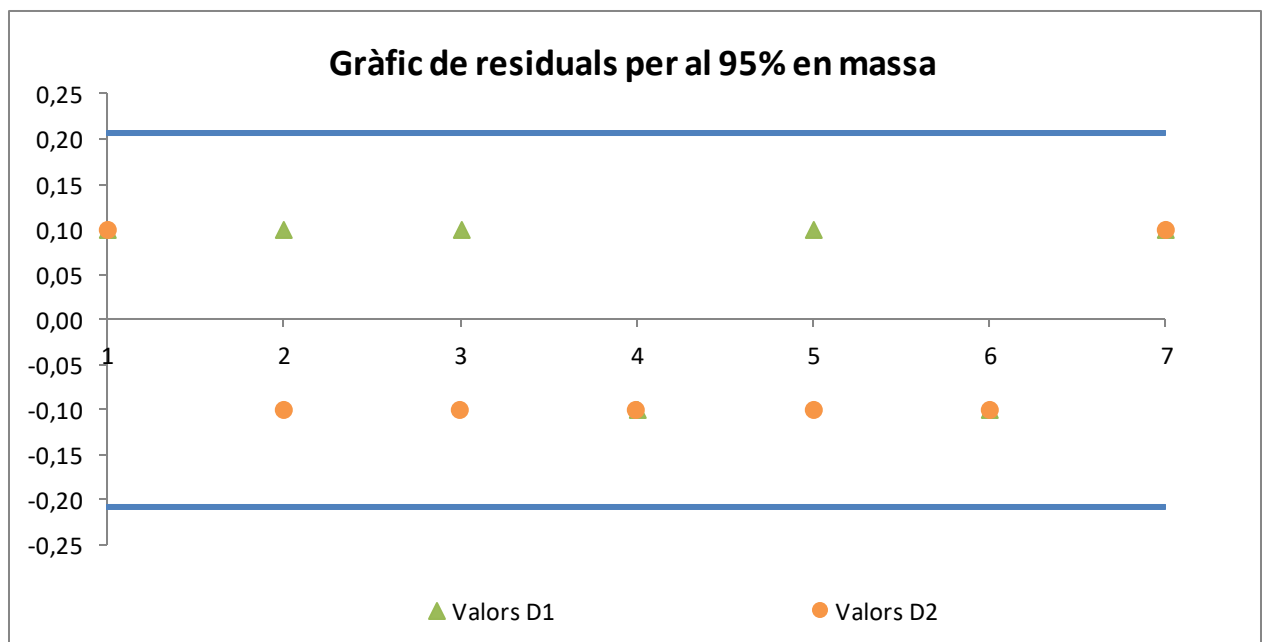


Figura 19. Gràfic de residuals per al 95% en massa

Per assegurar que no hi ha valors discrepants es realitza un *Test de Grubbs*. Es calculen els valors màxim i mínim de l'estadístic G mitjançant l'*Equació 21* i l'*Equació 22*. S'obtenen l'*Equació 32* i l'*Equació 33*.

$$G_{\max} = \frac{|\text{valor sospitós} - \bar{x}|}{s} = \frac{|386.0 - 385.9|}{0.104} = 0.964 \quad \text{Equació 32}$$

$$G_{\min} = \frac{|\text{valor sospitós} - \bar{x}|}{s} = \frac{|385.8 - 385.9|}{0.104} = 0.964 \quad \text{Equació 33}$$

A continuació, es comprova el valor teòric de G per un nivell de confiança del 95% i per un contrast de dues cues, amb un nombre d'observacions corresponent a 14. Aquest valor correspon a $G=2.371$.¹² Com es pot observar, aquest valor és menor als valors de G calculat. S'accepta la hipòtesi nul·la (H_0 : Totes les mitjanes provenen de la mateixa població). Es pot concloure que no hi ha cap valor discrepant en el conjunt de valors.

Un cop s'ha comprovat que no hi ha presència de valors discrepants, es realitza l'anàlisi de variància. Els resultats que s'obtenen es troben recollits a la *Taula 15. Anàlisi de variància per al 95% en massa*.

Taula 15. Anàlisi de variància per al 95% en massa

Font	Suma de quadrats	Graus de llibertat	Quadrat mitjà	F _{cal}
Entre grups	0.080	6	0.013	1.556
Dins dels grups	0.060	7	0.009	
Total	0.140	13	0.011	

S'ha de comparar el valor de F obtingut mitjançant l'anàlisi de variància i el valor obtingut en consultar el valor tabulat de F , per un contrast d'una cua, amb $K-1$ i $N-K$ graus de llibertat. K correspon al nombre de grups i N correspon al nombre de valors. Per tant, es consulta el valor tabulat per a 6 i 7 graus de llibertat. El valor correspon a $F_{\text{tab}}=4.207$.⁹ Tal i com es pot observar, el valor de F_{cal} és menor que el valor de F_{tab} . Per tant, no hi ha diferències significatives entre les mitjanes. Això indica que no hi ha diferències significatives entre els valors obtinguts en diferents dies (la variabilitat entre dies és baixa).

A continuació, mitjançant els valors obtinguts en l'anàlisi de variància, es procedeix a realitzar el càlcul dels límits de repetibilitat i reproductibilitat. Aquests límits es calculen amb les equacions descrites en les pàgines 15, 16 i 17. A l'aplicar-les, s'obtenen l'*Equació 34* i l'*Equació 35*.

$$r = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot S_r = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{0.009} = 0.26 \quad \text{Equació 34}$$

$$R = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot S_R = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{0.011} = 0.29$$

Equació 35

S'obtenen els límits que s'observen a la *Taula 16. Límits de repetibilitat i reproductibilitat en SIMDIS (UNE-EN ISO 3924)*.

Taula 16. Límits de repetibilitat i reproductibilitat en SIMDIS (UNE-EN ISO 3924)

Límit	
Repetibilitat	0.26
Reproductibilitat	0.29

Un cop obtinguts els límits de repetibilitat i reproductibilitat, aquest s'han de comparar amb els valors que s'estableixen a la norma. En aquest cas, es centrarà l'atenció en la norma UNE-EN ISO 3924 de l'any 2010¹⁵.

Consultant la norma, apareixen dues taules, una corresponent als valors de repetibilitat i una corresponent als valors de reproductibilitat. Els valors indicats per la norma, quan s'ha recuperat un 95% de la mostra es recullen en la *Taula 17. Límits de repetibilitat i reproductibilitat UNE-EN ISO 3924 (2010)*.

Taula 17. Límits de repetibilitat i reproductibilitat UNE-EN ISO 3924 (2010)

Límit UNE-EN ISO 3924 (2010)	
Repetibilitat	1.2
Reproductibilitat	5.0

Per tal de poder fer la comparació d'una manera més visual, la *Taula 18. Comparació de límits de repetibilitat i reproductibilitat SIMDIS vs. UNE-EN ISO 3924* recull els valors dels límits de l'estudi i de la norma per al 95% de massa de mostra destil·lada.

Taula 18. Comparació de límits de repetibilitat i reproductibilitat SIMDIS vs. UNE-EN ISO 3924 (%M)

	Repetibilitat (r)	Reproductibilitat (R)
UNE-EN ISO 3924	1.2	5.0
Cromatògraf CR-18	0.26	0.29

Com es pot observar, tant el límit de repetibilitat com el límit de reproductibilitat obtinguts en l'estudi de precisió són menors que els establerts per la norma UNE-EN ISO 3924. Per tant, es pot confirmar la repetibilitat i la reproductibilitat del mètode i es pot concloure que el mètode utilitzat per a realitzar la destil·lació simulada, obtenint valors en percentatge de volum, és precís per la norma UNE-EN ISO 3924.

Els valors dels límits de repetibilitat i reproductibilitat obtinguts per al percentatge de massa recuperat són gairebé iguals. Això indica que la variabilitat entre dies no té gairebé cap efecte en els resultats.

Cal destacar que en ambdues normes s'accepta més reproductibilitat que repetibilitat. Això significa que s'accepta més variabilitat entre anàlisis realitzats en diferents laboratoris que entre anàlisis de rèpliques de la mateixa mostra, durant un període curt de temps.

5.4.Canvi dels factors d'ajust

Com que s'ha observat que hi ha diferències significatives entre els resultats obtinguts per els dos mètodes, es decideix re-calcular el factor d'ajust paral·lelament amb l'estudi de precisió. En la següents taules, *Taula 19. Dades de destil·lació atmosfèrica en %V* i *Taula 20. Dades de destil·lació simulada en %V*, es poden observar els valors recollits per destil·lació atmosfèrica i per destil·lació simulada.

Taula 19. Dades de destil·lació atmosfèrica en %V

	17/11/2016		18/11/2016		20/11/2016		21/11/2016		23/11/2016		24/11/2016		25/11/2016	
% V destil·lat	Rèplica 1	Rèplica 2	Rèplica 1	Rèplica 2	Rèplica 1	Rèplica 2	Rèplica 1	Rèplica 2	Rèplica 1	Rèplica 2	Rèplica 1	Rèplica 2	Rèplica 1	Rèplica 2
IBP	158,5	159,0	155,7	158,9	157,4	155,2	155,1	155,8	155,4	156,8	157,1	157,6	156,0	156,8
1%	172,5	168,4	170,6	169,9	171,1	170,2	171,4	171,1	171,0	172,0	170,3	171,1	170,5	170,4
5%	186,0	184,7	183,9	184,8	185,7	184,3	185,1	185,2	185,6	185,4	185,0	184,8	184,6	185,2
10%	199,2	198,9	197,0	197,4	198,3	197,9	198,9	198,5	198,5	198,2	198,1	198,7	198,3	198,3
15%	212,1	211,7	210,1	209,6	211,2	210,3	211,7	211,3	211,4	211,6	211,3	211,8	210,8	211,3
20%	224,1	224,8	222,5	222,5	224,0	223,2	224,4	223,6	223,8	224,1	223,5	224,1	223,7	223,7
30%	246,9	247,8	245,6	245,6	247,1	245,7	245,9	246,9	246,9	247,4	246,6	247,3	246,9	247,0
40%	267,1	266,5	266,1	266,0	267,5	266,8	266,8	267,0	267,5	267,7	267,5	267,7	267,3	267,3
50%	284,8	284,5	283,4	283,1	284,6	283,9	284,7	283,9	284,5	285,2	284,6	285,1	284,2	284,7
60%	300,0	299,8	299,0	298,9	300,0	299,6	299,9	299,7	299,8	300,6	299,7	300,1	299,6	300,0
65%	307,2	307,0	306,5	306,1	307,6	307,1	307,4	307,0	307,1	307,7	307,4	307,4	307,0	307,3
70%	314,1	313,5	313,3	312,8	314,3	313,3	314,4	314,0	314,2	314,7	314,4	314,2	314,0	314,3
80%	327,8	327,5	327,3	326,6	328,2	327,4	328,2	328,2	328,3	328,8	328,5	328,1	328,1	328,1
85%	335,3	335,0	334,6	333,9	335,8	334,7	335,9	335,7	335,7	336,3	336,0	335,7	335,5	335,6
90%	343,8	343,4	343,5	342,5	344,6	343,5	345,3	345,2	344,4	345,4	345,1	344,3	344,5	344,4
95%	356,9	356,0	356,2	354,8	358,6	357,0	359,2	359,0	358,2	359,4	358,8	357,9	358,1	357,8
FBP	365,8	365,6	365,0	365,6	366,9	366,1	366,7	365,9	366,8	367,1	367,0	366,1	365,9	365,7

Taula 20. Dades de destil·lació simulada en %V

	17/11/2016		18/11/2016		21/11/2016		22/11/2016		23/11/2016		24/11/2016		25/11/2016	
% V destil·lat	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102
IBP	164,0	163,4	163,6	163,8	161,8	163,0	161,6	162,4	162,4	162,4	162,4	162,4	162,6	162,6
1%	166,8	166,2	166,6	166,8	164,8	166,0	164,6	165,4	165,4	165,2	165,4	165,2	165,6	165,4
5%	187,4	186,8	187,2	187,4	185,8	186,6	186,0	186,0	186,2	186,0	186,0	186,2	186,2	186,2
10%	202,2	201,6	201,8	202,0	200,2	201,0	200,8	200,6	200,6	200,4	200,4	200,6	200,6	200,4
15%	213,4	213,0	213,2	213,4	211,4	212,4	212,2	211,8	212,0	211,8	211,6	212,0	212,0	211,8
20%	224,8	224,4	224,6	224,8	222,6	223,8	223,4	223,2	223,4	223,0	222,8	223,2	223,2	223,0
30%	246,6	246,2	246,4	246,6	244,8	245,8	245,4	245,2	245,4	245,0	244,8	245,2	245,2	245,0
40%	265,8	265,6	265,8	265,8	264,4	265,2	265,0	264,8	265,0	264,6	264,6	264,8	264,8	264,6
50%	283,6	283,6	283,6	283,6	282,8	283,2	283,0	282,8	283,0	282,8	282,8	282,8	282,8	282,6
60%	301,2	301,2	301,2	301,2	300,4	300,8	300,6	300,4	300,6	300,4	300,4	300,4	300,6	300,2
65%	309,6	309,2	309,6	309,6	308,8	309,2	309,0	308,8	309,0	308,8	308,8	308,8	309,0	308,6
70%	317,4	317,4	317,4	317,4	316,8	317,0	316,8	316,6	316,8	316,6	316,6	316,6	316,8	316,4
80%	331,0	331,0	331,0	331,0	330,6	330,8	330,6	330,4	330,6	330,6	330,4	330,4	330,6	330,4
85%	337,8	337,8	337,8	337,8	337,6	337,6	337,6	337,4	337,6	337,4	337,4	337,4	337,6	337,4
90%	347,8	347,6	347,8	347,6	347,6	347,6	347,4	347,4	347,6	347,4	347,4	347,4	347,6	347,6
95%	361,6	361,6	361,6	361,6	361,6	361,6	361,6	361,6	361,8	361,6	361,6	361,6	361,8	361,8
FBP	373,2	373,2	373,2	373,2	373,6	373,4	373,4	373,6	373,6	373,6	373,8	373,8	374,2	374,4

Primerament, s'ha realitzat la mitjana de les dues rèpliques diàries, tant per a la destil·lació atmosfèrica com per a la destil·lació simulada. S'obtenen la *Taula 21. Mitjanes diàries de destil·lació atmosfèrica* i *Taula 22. Mitjanes diàries de destil·lació simulada*.

Taula 21. Mitjanes diàries de destil·lació atmosfèrica

	17/11/2016	18/11/2016	20/11/2016	21/11/2016	23/11/2016	24/11/2016	25/11/2016
% V destil·lat	Mitjana	Mitjana	Mitjana	Mitjana	Mitjana	Mitjana	Mitjana
IBP	158,8	157,3	156,3	155,5	156,1	157,4	156,4
1%	170,5	177,7	170,7	178,3	171,5	170,7	170,5
5%	185,4	190,7	185,0	185,2	185,5	184,9	184,9
10%	199,1	203,3	198,1	198,7	198,4	198,4	198,3
15%	211,9	216,3	210,8	211,5	211,5	211,6	211,1
20%	224,5	222,5	223,6	224,0	224,0	223,8	223,7
30%	247,4	245,6	246,4	246,4	247,2	247,0	247,0
40%	266,8	266,1	267,2	266,9	267,6	267,6	267,3
50%	284,7	283,3	284,3	284,3	284,9	284,9	284,5
60%	299,9	299,0	303,6	299,8	300,2	299,9	299,8
65%	307,1	309,7	313,8	307,2	307,4	307,4	307,2
70%	313,8	320,1	313,8	314,2	314,5	314,3	314,2
80%	327,7	330,6	327,8	328,2	328,6	328,3	328,1
85%	335,2	334,3	335,3	335,8	336,0	335,9	335,6
90%	343,6	343,0	344,1	345,3	344,9	344,7	344,5
95%	356,5	355,5	357,8	359,1	358,8	358,4	358,0
FBP	365,7	365,3	366,5	366,3	367,0	366,6	365,8

Taula 22. Mitjanes diàries de destil·lació simulada

	17/11/2016	18/11/2016	20/11/2016	21/11/2016	23/11/2016	24/11/2016	25/11/2016
% V destil·lat	Mitjana	Mitjana	Mitjana	Mitjana	Mitjana	Mitjana	Mitjana
IBP	163,7	163,7	162,4	162,0	162,4	162,4	162,6
1%	166,5	166,7	165,4	165,0	165,3	165,3	165,5
5%	187,1	187,3	186,2	186,0	186,1	186,1	186,2
10%	201,9	201,9	200,6	200,7	200,5	200,5	200,5
15%	213,2	213,3	211,9	212,0	211,9	211,8	211,9
20%	224,6	224,7	223,2	223,3	223,2	223,0	223,1
30%	246,4	246,5	245,3	245,3	245,2	245,0	245,1
40%	265,7	265,8	264,8	264,9	264,8	264,7	264,7
50%	283,6	283,6	283,0	282,9	282,9	282,8	282,7
60%	301,2	301,2	300,6	300,5	300,5	300,4	300,4
65%	309,4	309,6	309,0	308,9	308,9	308,8	308,8
70%	317,4	317,4	316,9	316,7	316,7	316,6	316,6
80%	331,0	331	330,7	330,5	330,6	330,4	330,5
85%	337,8	337,8	337,6	337,5	337,5	337,4	337,5
90%	347,7	347,7	347,6	347,4	347,5	347,4	347,6
95%	361,6	361,6	361,6	361,6	361,7	361,7	361,8
FBP	373,2	373,2	373,5	373,5	373,6	373,8	374,3

Per tal de poder obtenir el factor d'ajust per a cada percentatge de mostra destil·lada, s'han dividit els valors de destil·lació atmosfèrica entre els valors de destil·lació simulada. Els valors dels factors obtinguts es recullen en la Taula 23. Factors d'ajust.

Taula 23. Factors d'ajust

	Factors d'ajust							
% V destil·lat	17/11/2016	18/11/2016	20/11/2016	21/11/2016	23/11/2016	24/11/2016	25/11/2016	Mitjana
IBP	0,9698	0,9609	0,9624	0,9596	0,9612	0,9689	0,9619	0,9635
1%	1,0237	1,0660	1,0317	1,0806	1,0375	1,0327	1,0299	1,0432
5%	0,9906	1,0179	0,9936	0,9954	0,9968	0,9936	0,9930	0,9973
10%	0,9859	1,0069	0,9875	0,9900	0,9893	0,9895	0,9890	0,9912
15%	0,9939	1,0141	0,9946	0,9976	0,9981	0,9988	0,9960	0,9990
20%	0,9993	0,9902	1,0018	1,0031	1,0034	1,0036	1,0027	1,0006
30%	1,0039	0,9963	1,0045	1,0045	1,0080	1,0080	1,0075	1,0047
40%	1,0041	1,0009	1,0089	1,0076	1,0106	1,0110	1,0098	1,0076
50%	1,0037	0,9988	1,0044	1,0049	1,0069	1,0072	1,0062	1,0046
60%	0,9957	0,9925	1,0100	0,9977	0,9990	0,9983	0,9980	0,9987
65%	0,9926	1,0003	1,0155	0,9945	0,9951	0,9955	0,9947	0,9983
70%	0,9887	1,0083	0,9902	0,9921	0,9929	0,9927	0,9923	0,9939
80%	0,9899	0,9988	0,9912	0,9930	0,9938	0,9936	0,9927	0,9933
85%	0,9922	0,9895	0,9930	0,9950	0,9956	0,9954	0,9942	0,9935
90%	0,9882	0,9865	0,9898	0,9938	0,9925	0,9922	0,9909	0,9906
95%	0,9858	0,9831	0,9895	0,9931	0,9920	0,9909	0,9894	0,9891
FBP	0,9799	0,9788	0,9813	0,9807	0,9822	0,9806	0,9773	0,9801

Tal i com es pot observar en la taula anterior, els factors obtinguts són molt propers a 1. Com més propers a 1 estiguin, menor serà la diferència entre els valors obtinguts entre la destil·lació atmosfèrica i la destil·lació simulada.

Per tal d'introduir aquests factors en el programa del cromatògraf, es segueixen els passos descrits en la pàgina 25. Amb l'aplicació dels nous valors, s'espera una menor diferència entre els resultats obtinguts a partir de les dues destil·lacions.

Per tal de comprovar que les diferències entre els valors han disminuït, s'apliquen els nous factors als valors de destil·lació simulada i s'obtenen els valors recollits a la *Taula 24. Valors de destil·lació simulada re-ajustats*.

Taula 24. Valors de destil·lació simulada re-ajustats

	17/11/2016		18/11/2016		20/11/2016		21/11/2016		23/11/2016		24/11/2016		25/11/2016	
% V destil·lat	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102	Vial 101	Vial 102
IBP	158,0	157,4	157,6	157,8	155,9	157,1	155,7	156,5	156,5	156,5	156,5	156,5	156,7	156,7
1%	174,0	173,4	173,8	174,0	171,9	173,2	171,7	172,5	172,5	172,3	172,5	172,3	172,7	172,5
5%	186,9	186,3	186,7	186,9	185,3	186,1	185,5	185,5	185,7	185,5	185,5	185,7	185,7	185,7
10%	200,4	199,8	200,0	200,2	198,4	199,2	199,0	198,8	198,8	198,6	198,6	198,8	198,8	198,6
15%	213,2	212,8	213,0	213,2	211,2	212,2	212,0	211,6	211,8	211,6	211,4	211,8	211,8	211,6
20%	224,9	224,5	224,7	224,9	222,7	223,9	223,5	223,3	223,5	223,1	222,9	223,3	223,3	223,1
30%	247,7	247,3	247,5	247,7	245,9	246,9	246,5	246,3	246,5	246,1	245,9	246,3	246,3	246,1
40%	267,8	267,6	267,8	267,8	266,4	267,2	267,0	266,8	267,0	266,6	266,6	266,8	266,8	266,6
50%	284,9	284,9	284,9	284,9	284,1	284,5	284,3	284,1	284,3	284,1	284,1	284,1	284,1	283,9
60%	300,8	300,8	300,8	300,8	300,0	300,4	300,2	300,0	300,2	300,0	300,0	300,0	300,2	299,8
65%	309,1	308,7	309,1	309,1	308,3	308,7	308,5	308,3	308,5	308,3	308,3	308,3	308,5	308,1
70%	315,5	315,5	315,5	315,5	314,9	315,1	314,9	314,7	314,9	314,7	314,7	314,7	314,9	314,5
80%	328,8	328,8	328,8	328,8	328,4	328,6	328,4	328,2	328,4	328,4	328,2	328,2	328,4	328,2
85%	335,6	335,6	335,6	335,6	335,4	335,4	335,4	335,2	335,4	335,2	335,2	335,2	335,4	335,2
90%	344,5	344,3	344,5	344,3	344,3	344,3	344,1	344,1	344,3	344,1	344,1	344,1	344,3	344,3
95%	357,7	357,7	357,7	357,7	357,7	357,7	357,7	357,7	357,9	357,7	357,8	357,7	357,9	357,9
FBP	365,8	365,8	365,8	365,8	366,2	366,0	366,0	366,2	366,2	366,2	366,4	366,4	366,8	367,0

Si es centra l'atenció en els nous valors obtinguts a l'aplicar el factor d'ajust i en els valors que es recullen a la *Taula 18. Dades de destil·lació atmosfèrica*, es pot observar que la diferència entre els dos mètodes ha disminuït.

Per assegurar aquest fet, es calcula la diferència entre els valors al 95% obtinguts en la destil·lació atmosfèrica i els obtinguts en la destil·lació simulada (tant en els valors obtinguts inicialment, com en els valors trobats en aplicar el factor d'ajust). Les diferències es recullen en la *Taula 25. Diferències entre destil·lació atmosfèrica i destil·lació simulada al 95% recuperat (°C)*.

Taula 25. Diferències entre destil·lació atmosfèrica i destil·lació simulada al 95% recuperat (°C)

Diferència 95% SIMDIS amb factor	Diferència 95% SIMDIS sense factor
0,8	4,7
1,7	5,6
1,5	5,4
2,9	6,8
-0,9	3,0
0,7	4,6
-1,5	2,4
-1,3	2,6
-0,3	3,6
-1,7	2,2
-1,0	2,9
-0,2	3,7
-0,2	3,7
0,1	4,0

Tal i com es pot observar a la taula, aplicant el factor s'obté una diferència màxima de 2.9°C entre els dos mètodes. En canvi, al no aplicar el factor, apareixen diferències que s'elevan fins als 6.8°C.

Cal recordar, però, que aquest factor s'ha trobat analitzant una mostra que contenia FAME. Per saber si el canvi de factors afecta a les mostres que no contenen aquest tipus de component, s'aplica el factor en alguns dels resultats de mostres sense FAME obtinguts en l'estudi de comparació. En la *Taula 26. Dades de destil·lació atmosfèrica sense FAME*, *Taula 27. Dades de destil·lació simulada sense FAME* i *Taula 28. Dades de destil·lació simulada sense FAME re-ajustades* es recullen els diferents valors per a fer la comprovació.

Taula 26. Dades de destil·lació atmosfèrica sense FAME

	03/11/2016	18/11/2016	07/11/2016	08/11/2016	09/11/2016	10/11/2016	11/11/2016
% V destil·lat	113	126	126	126	126	125	115
IBP	165,8	163,6	159,6	157,2	157,2	168,3	163,2
1%	177,7	176,9	171,4	171,6	171,7	182,0	180,8
5%	193,1	190,9	185,5	184,3	184,2	196,3	198,9
10%	207,0	203,1	196,4	195,5	195,8	211,4	214,7
15%	218,1	214,2	207,4	206,5	207,0	223,1	227,1
20%	229,1	225,0	218,4	217,5	217,5	234,1	237,8
30%	247,3	243,6	238,9	237,6	238,1	251,3	255,6
40%	262,8	259,7	255,3	253,9	255,0	265,7	269,5
50%	276,0	272,7	269,7	268,4	269,0	279,0	282,8
60%	289,5	285,6	283,4	282,1	283,0	292,7	295,8
65%	296,6	292,3	290,4	289,3	290,1	299,7	302,7
70%	304,0	299,3	298,0	296,6	297,7	307,1	309,8
80%	320,4	315,0	314,9	313,3	314,5	323,4	325,3
85%	329,8	324,1	324,3	322,8	324,2	333,1	334,5
90%	340,8	334,8	335,7	334,2	335,9	344,5	345,6
95%	355,7	349,5	352,4	350,4	353,6	361,6	361,0
FBP	364,3	359,7	361,7	361,5	361,9	368,2	370,2

Taula 27. Dades de destil·lació simulada sense FAME

	03/11/2016	04/11/2016	07/11/2016	08/11/2016	09/11/2016	10/11/2016	11/11/2016
% V destil·lat	113	126	126	126	126	125	115
IBP	172,4	169,2	163,0	162,6	162,8	170,4	170,4
1%	174,6	172,2	165,6	165,4	165,4	174,0	174,4
5%	191,4	192,8	185,6	185,2	185,2	199,6	202,2
10%	208,0	206,8	199,0	198,6	198,6	214,2	217,0
15%	220,6	217,2	209,8	209,2	209,2	224,8	227,8
20%	231,0	226,8	220,2	219,6	219,6	235,2	238,4
30%	247,6	244,4	238,4	237,8	237,6	253,0	256,0
40%	261,6	259,0	253,8	253,4	253,4	267,4	270,0
50%	275,2	272,4	268,2	267,8	267,8	280,6	282,8
60%	289,4	286,0	282,8	282,4	282,2	294,2	296,2
65%	297,0	293,2	290,4	289,8	289,8	301,4	303,2
70%	304,6	300,4	298,0	297,4	297,4	308,8	310,6
80%	321,0	315,2	314,0	313,4	313,4	324,0	325,4
85%	330,6	323,4	322,6	322,2	322,2	332,6	333,6
90%	342,0	335,0	334,8	334,2	334,4	344,6	345,4
95%	356,4	350,6	351,4	350,8	350,8	361,0	361,2
FBP	370,6	362,6	364,2	363,6	363,6	373,8	372,8

Taula 28. Dades de destil·lació simulada sense FAME re-ajustades

	03/11/2016	04/11/2016	07/11/2016	08/11/2016	09/11/2016	10/11/2016	11/11/2016
% V destil·lat	113	126	126	126	126	125	115
IBP	166,1	163,0	157,1	156,7	156,9	164,2	164,2
1%	182,1	179,6	172,7	172,5	172,5	181,5	181,9
5%	190,9	192,3	185,1	184,7	184,7	199,1	201,6
10%	206,2	205,0	197,2	196,8	196,8	212,3	215,1
15%	220,4	217,0	209,6	209,0	209,0	224,6	227,6
20%	231,1	226,9	220,3	219,7	219,7	235,3	238,5
30%	248,8	245,5	239,5	238,9	238,7	254,2	257,2
40%	263,6	261,0	255,7	255,3	255,3	269,4	272,0
50%	276,5	273,7	269,4	269,0	269,0	281,9	284,1
60%	289,0	285,6	282,4	282,0	281,8	293,8	295,8
65%	296,5	292,7	289,9	289,3	289,3	300,9	302,7
70%	302,7	298,6	296,2	295,6	295,6	306,9	308,7
80%	318,9	313,1	311,9	311,3	311,3	321,8	323,2
85%	328,5	321,3	320,5	320,1	320,1	330,5	331,4
90%	338,8	331,8	331,6	331,0	331,2	341,3	342,1
95%	352,5	346,8	347,6	347,0	347,0	357,1	357,3
FBP	363,2	355,4	357,0	356,4	356,4	366,4	365,4

Cal remarcar que en aquest cas hi haurà variabilitat de la mostra, degut a que no s'ha analitzat la mateixa mostra tots els dies. Es tracta de valors obtinguts a l'hora d'analitzar tancs sense FAME a l'atzar (alguns són de preparació i altres són d'inspecció).

A continuació, es calcula la diferència entre els valors al 95% obtinguts en la destil·lació atmosfèrica i els obtinguts en la destil·lació simulada (tant en els valors inicials, com en els valors trobats en aplicar el factor d'ajust). Les diferències es recullen en la Taula 29. *Diferències entre destil·lació atmosfèrica i destil·lació simulada al 95% recuperat per a mostres sense FAME (°C).*

Taula 29. Diferències entre destil·lació atmosfèrica i destil·lació simulada al 95% recuperat per a mostres sense FAME (°C)

Diferència 95% SIMDIS amb factor	Diferència 95% SIMDIS sense factor
-3,2	0,7
-2,7	1,1
-4,8	-1
-3,4	0,4
-6,6	-2,8
-4,5	-0,6
-3,7	0,2

Tal i com es pot observar a la taula, aplicant el factor s'obté una diferència màxima de 6.6°C entre els dos mètodes. En canvi, al no aplicar el factor, apareixen diferències que es mantenen, sent la diferència més gran 2.8°C.

En aquest cas succeeix el contrari que en el cas de les mostres que contenen FAME. S'hauria de repetir l'estudi amb una mostra de tanc d'inspecció sense FAME i trobar nous factors. Els dos tipus de mostra haurien de diferenciar-se en el programari del cromatògraf per tal de poder aplicar els factors corresponents i evitar unes diferències tan grans. Per falta de temps i per simplificar l'estudi, el que es decideix és trobar un factor mig que es trobi entre 1 i el valor calculat. D'aquesta manera, es podran ajustar una mica els valors corresponents a mostres amb FAME i no es desajustaran molt els valors corresponents a les mostres sense FAME. Els valors de factors mitjos es troben recollits en la *Taula 30. Factor d'ajust mig*.

Taula 30. Factor d'ajust mig

% V destil·lat	Factor d'ajust	Factor d'ajust mig X (1-Factor d'ajust)/2
IBP	0,9635	0,9818
1%	1,0432	1,0216
5%	0,9973	0,9986
10%	0,9912	0,9956
15%	0,9990	0,9995
20%	1,0006	1,0003
30%	1,0047	1,0023
40%	1,0076	1,0038
50%	1,0046	1,0023
60%	0,9987	0,9994
65%	0,9983	0,9992
70%	0,9939	0,9969
80%	0,9933	0,9967
85%	0,9935	0,9968
90%	0,9906	0,9953
95%	0,9891	0,9945
FBP	0,9801	0,9901

A l'aplicar aquests factors sobre mostres amb FAME i sense FAME es pot observar que la diferència entre els valors obtinguts per destil·lació atmosfèrica i els obtinguts per destil·lació simulada correspon a uns 4-5°C. A la *Taula 31. Diferències aplicant $(1+Factor)/2$ (°C)* es poden observar aquestes diferències.

Taula 31. Diferències aplicant $(1+Factor)/2$ (°C)

Diferència 95% amb FAME	Diferència 95% sense FAME
3,2	-1,2
4,1	-0,8
1,8	-2,9
0,5	-1,5
0,9	-4,7
1,3	-2,6
1,9	-1,8

Aquesta diferència màxima es troba dins dels límits que estableix la norma UNE-EN ISO 3924. Per tant, s'accepta aquest factor mig per tal de no variar els tipus de mostra dins del programari del cromatograma.

6. CONCLUSIONS

- The comparison between atmospheric distillation and simulated distillation has been based on a statistical analysis, where the averages were compared using a Statistical t Test. The obtained results have shown that some samples differ from others. There are differences between the values provided by both methods.
- The accuracy study concludes that the simulated distillation gas chromatograph agrees with the standards ASTM D86 and UNE-EN ISO 3924. Either the repeatability and the reproducibility limits have been obtained by an ANOVA analysis. These values were compared with the ones established by the standards, being within the established limits. Therefore, the precision of the instrument was proved.
- The calculation of the adjustment factor was performed in order to reduce the difference between the results obtained by the atmospheric distillation and the simulated distillation. However, differences between them are yet to be eliminated, despite the factors change. That is due to the shortage of accuracy from the automatic distiller. When the comparison study results were acquired, the ones from the atmospheric distillation showed a greater variability. It should also be mentioned that the application of the factors in the samples which contain FAME, reduces the difference between the two methods. On the other hand, when the sample does not contain the additive, the difference increases.

Therefore, the study should be continued by calculating different values according to the sample type. Nevertheless, to simplify this project, it has been decided to apply an average factor between the number one and the factor value. This improves the FAME values while not considerably affecting the samples without the additive.

- The obtained accuracy of the simulated distillation gas chromatograph, would allow the replacement of the atmospheric distillation. There is less variability in the results and the limits of repeatability and reproducibility are within the range values established by the UNE-EN ISO 3924. These limits are far below the ones provided by the automatic distiller which follows the standard ASTM D86. With this replacement, it would be possible to improve considerably the laboratory work procedures by spending less time for each analysis, using less amount of sample and increasing the whole process' safety.

This replacement would also be possible due to the commercial specification of diesel fuel, which allow the obtaining of the results by the simulated distillation.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Repsol S.A. *Historia de Refino* https://www.repsol.com/es_es/corporación/conocer-repsol/perspectiva_historica/default.aspx (Consulta: Nov 8, 2016).
- (2) Ronda Bargalló, J. C. (2015-2016). *Química Orgànica Industrial: Energia I Matèries Primeres*. [Apunts acadèmics]. MoodleURV.
- (3) Kraus, R. S. Parte XII. Industrias Químicas. Petróleo Y Gas Natural. *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*; Organización Internacional del Trabajo, 2001; p 2.
- (4) Álvarez Flórez, J. A.; Callejón i Agramunt, I.; Forns Farrús, S. *Motores Alternativos de Combustión Interna*; Edicions UPC: Barcelona ;, 2005; p 319.
- (5) AC Analytical Controls. *Manual de Operación de Simdis*. AC Analytical Controls: Rotterdam 2006, p 3.
- (6) McNair, H. M.; Miller, J. M. *Basic Gas Chromatography*; John Wiley: New York [etc.] ;, 2009; p 3-5, p 115.
- (7) Maroto, A.; Boqué, R.; Riu, J.; Rius, F. X. *Incertidumbre Y Precisión*; 2000; p 4.
- (8) Murphy, T. *Cómo usar, medir y controlar la precisión intermedia* https://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPND10/datapoints_spnd10.html (Consulta: Nov 22, 2016).
- (9) Miller, J. N.; Miller, J. C.; Maté Jiménez, C.; Izquierdo Hornillos, R. *Estadística Y Quimiometría Para Química Analítica*; Prentice Hall: Madrid ;, 2002; p 195, p 56, p 45-54, p 265, p 263.
- (10) Callao Lasmarias, P. (2013-2014). *Tècniques Analítiques Avançades: Estadística Avançada*. [Apunts acadèmics]. MoodleURV.
- (11) Ruiz Morillas, E. (2015). *Estadística Aplicada a Laboratorios. Incertidumbre de Un Resultado*. [Apunts de formació]. Repsol S.A.
- (12) ASTM International. *ASTM E178-00, Standard Practice for Dealing With Outlying Observations*. ASTM International: West Conshohocken 1994.
- (13) ASTM International. *ASTM D86, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*. ASTM International: West Conshohocken 2012.
- (14) ASTM International. *ASTM D86, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*. ASTM International: West Conshohocken 2007.
- (15) UNE-EN ISO. *Determinación de La Distribución Del Rango de Ebullición. Método Por Cromatografía Gaseosa (ISO 3924:2010)*. AENOR: Madrid 2010.

8. AGRAÏMENTS

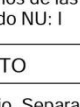
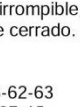
Agrair a la Universitat Rovira i Virgili i a l'empresa Repsol S.A. per haver-me donat l'oportunitat de poder endinsar-me en el món de la petroquímica, un dels sectors químics més importants actualment. Aquesta estada m'ha ajudat a descobrir altres aspectes de la química i a entendre com funciona i s'organitza el laboratori d'una empresa tan gran.

El fet d'haver pogut desenvolupar el treball a la sala de cromatografia ha fet que augmenti, encara més, el meu interès per aquesta tècnica analítica, fent que vulgui continuar formant-me en aquest camp una vegada acabat el grau.

Aquesta experiència m'ha ajudat a ampliar els meus coneixements, ja que he pogut treballar seguint normes internacionals, com són la ASTM i la ISO. He pogut posar en pràctica la teoria estudiada durant el grau, aplicant els coneixements de Quimiometria i Estadística i tractant totes les dades obtingudes en les anàlisis.

Finalment, agrair l'ajuda proporcionada pels analistes i tècnics del laboratori durant tota la realització del treball i la bona acollida que vaig tenir des del primer dia, facilitant la integració i el benestar durant tota l'estada. Al becari i company de promoció, Ander Cervellera Domínguez, per acompanyar-me durant aquestes setmanes i per l'ajuda proporcionada. I, finalment, agrair al tutor de l'empresa i cap de laboratori de Repsol Petroli, Guillermo Encinas Pajares, per l'atenció rebuda, i al químic del laboratori, Enric Ruiz Morillas, per l'ajuda en els aspectes més teòrics del treball.

Fitxes de seguretat

DISULFURO DE CARBONO			ICSC: 0022 Octubre 2000
CAS: 75-15-0 RTECS: FF6650000 NU: 1131 CE Índice Anexo I: 006-003-00-3 CE / EINECS: 200-843-6	Bisulfuro de carbono Sulfuro de carbono CS ₂ Masa molecular: 76.1	 	
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con superficies calientes.	Polvo, agua pulverizada, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (por ejemplo, mediante conexión a tierra). NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. No exponer a fricción o choque.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡HIGIENE ESTRUCTA! ¡EVITAR LA EXPOSICIÓN DE MUJERES (EMBARAZADAS)! ¡EVITAR LA EXPOSICIÓN DE NIÑOS!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Vértigo. Dolor de cabeza. Náuseas. Jadeo. Vómitos. Debilidad. Irritabilidad. Alucinación.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.
Piel	¡PUEDE ABSORBERSE! Piel seca. Enrojecimiento. (Para mayor información, véase Inhalación).	Guantes de protección. Traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas ajustadas de seguridad, pantalla facial, o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	(Para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	No dar nada a beber. Proporcionar asistencia médica.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Eliminar toda fuente de ignición Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo al alcantarillado. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).		Hermético. Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: F, T R: 11-36/38-48/23-62-63 S: (1/2-)16-33-36/37-45 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 3 Riesgos Subsidiarios de las NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: I	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30S1131 Código NFPA: H 3; F 4; R 0;		A prueba de incendio. Separado de oxidantes, alimentos y piensos. Mantener en lugar fresco. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.	

DISULFURO DE CARBONO		ICSC: 0022
DATOS IMPORTANTES		
ESTADO FÍSICO; ASPECTO Líquido incoloro, de olor característico. PELIGROS FÍSICOS El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas. PELIGROS QUÍMICOS Puede descomponerse con explosión por choque, fricción o sacudida. Puede explotar por calentamiento intenso. La sustancia puede incendiarse espontáneamente en contacto con el aire y con superficies calientes, produciendo humos tóxicos de dióxido de azufre (ver FISQ 0074). Reacciona violentamente con oxidantes, originando peligro de incendio y explosión. Ataca algunas formas de plástico, caucho y recubrimientos. LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: 10 ppm; (piel) Cambio en estudio; BEI establecido (ACGIH 2004). MAK: 5 ppm; 16 mg/m³; H (absorción dérmica); Categoría de limitación de pico: II(2); Riesgo para el embarazo: grupo B (DFG 2007).		VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación a través de la piel y por ingestión. RIESGO DE INHALACIÓN Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire. EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia irrita los ojos la piel y el tracto respiratorio. La ingestión del líquido puede dar lugar a la aspiración del mismo por los pulmones y la consiguiente neumonitis química. La sustancia puede causar efectos en sistema nervioso central. La exposición podría causar disminución del estado de alerta. La exposición entre 200 y 500 ppm podría causar la muerte. EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar al sistema cardiovascular y al sistema nervioso, dando lugar a enfermedades coronarias y severos efectos neurocomportamentales, polineuritis, psicosis. La experimentación animal muestra que esta sustancia posiblemente cause efectos tóxicos en la reproducción humana.
PROPIEDADES FÍSICAS		
Punto de ebullición: 46°C Punto de fusión: -111°C Densidad relativa (agua = 1): 1.26 Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 0.2 Presión de vapor, kPa a 25°C: 48 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.63		Punto de inflamación: -30°C c.c. Temperatura de autoignición: 90°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 1-50 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.84
DATOS AMBIENTALES		
La sustancia es tóxica para los organismos acuáticos.		
NOTAS		
Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2004; ver Límites de exposición, Respuesta de emergencia.		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
Límites de exposición profesional (INSHT 2012): VLA-ED: 5 ppm; 15 mg/m³ Notas: Agente químico que tiene establecido un valor límite indicativo por la UE; vía dérmica; alterador endocrino. VLB: 1,5 mg/g creatinina en orina de ácido 2-Tiotiazolidín-4-carboxílico (TTCA).		
NOTA LEGAL		Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.
© IPCS, CE 2005		

DIESEL, No. 2		ICSC: 1561
		Octubre 2004
Combustibles, Diesel, No. 2 Motor Diesel No. 2 Gasoil - sin especificar		
CAS:	68476-34-6	
RTECS:	LS9142500	
NU:	1202	
CE Índice Anexo I:	649-227-00-2	
CE / EINECS:	270-676-1	

TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Inflamable. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	Evitar las llamas.	Agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Por encima de 52 °C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire.	Por encima de 52 °C, sistema cerrado, ventilación y equipo eléctrico a prueba de explosión.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.

EXPOSICIÓN			
Inhalación	Vértigo. Dolor de cabeza. Náuseas.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Piel seca. Enrojecimiento.	Guantes protectores.	Aclarar y lavar con agua y jabón.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas ajustadas de seguridad. o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	(Ver Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Proporcionar asistencia médica.

DERRAMES Y FUGAS	ENVASADO Y ETIQUETADO
Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. (Protección personal complementaria: Filtro respiratorio para vapores orgánicos y gases.)	Nota: H Clasificación UE Símbolo: Xn R: 40; S: (2-)36/37 Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: III
RESPUESTA DE EMERGENCIA	ALMACENAMIENTO
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30S1202. Código NFPA: H 0; F 2; R 0;	Bien cerrado.

IPCSInternational
Programme on
Chemical Safety

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005

DIESEL, No. 2**ICSC: 1561****DATOS IMPORTANTES****ESTADO FÍSICO; ASPECTO:**

Líquido marrón, ligeramente viscoso, de olor característico.

LÍMITES DE EXPOSICIÓN:

TLV: 100 ppm como TWA; (piel); A3 (cancerígeno animal); (ACGIH 2004).

VÍAS DE EXPOSICIÓN:

La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol.

RIESGO DE INHALACIÓN:

Por evaporación de esta sustancia a 20 °C no se alcanza, o se alcanza sólo muy lentamente, una concentración nociva en el aire.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN:

La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio.
 La sustancia puede afectar al sistema nervioso central.
 La ingestión del líquido puede dar lugar a la aspiración del mismo por los pulmones y la consiguiente neumonitis química.

EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA:

El líquido desengrasa la piel.

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: 282-338 °C

Punto de fusión: -30 - -18 °C

Densidad: 0,87 - 0,95 g/cm³

Solubilidad en agua, g/100 ml a 20 °C: 0,0005

Punto de inflamación: 52 °C c.c.

Temperatura de autoignición: 254-285 °C

Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 0,6 - 6,5

Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: > 3,3

DATOS AMBIENTALES

La sustancia es nociva para los organismos acuáticos.

NOTAS

En invierno los aditivos al Diesel pueden cambiar las propiedades físicas y toxicológicas de la sustancia. Esta ficha no está dirigida a la expulsión de vapores Diesel.

INFORMACIÓN ADICIONAL**Nota legal**

Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.

© IPCS, CE 2005

Extractes de la norma ASTM D86 (2007)

TABLE 2 Group Characteristics

	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Sample characteristics				
Distillate type				
Vapor pressure at				
37.8°C, kPa	≥65.5	<65.5	<65.5	<65.5
100°F, psi	≥9.5	<9.5	<9.5	<9.5
(Test Methods				
D 323, D 4953,				
D 5190, D 5191,				
D 5482, IP 69 or				
IP 394)				
Distillation, IBP °C			≤100	>100
°F			≤212	>212
EP °C	≤250	≤250	>250	>250
°F	≤482	≤482	>482	>482

TABLE 10 Repeatability and Reproducibility for Groups 2, 3 and 4 (Automated)

Collected, %	Repeatability ^A		Reproducibility ^A	
	°C	°F	°C	°F
IBP	3.5	6.3	8.5	15.3
2 %	3.5	6.3	2.6 + 1.92S _C	4.7 + 1.92S _F
5 %	1.1 + 1.08S _C	2.0 + 1.08S _F	2.0 + 2.53S _C	3.6 + 2.53S _F
10 %	1.2 + 1.42S _C	2.2 + 1.42S _F	3.0 + 2.64S _C	5.4 + 2.64S _F
20–70 %	1.2 + 1.42S _C	2.2 + 1.42S _F	2.9 + 3.97S _C	5.2 + 3.97S _F
80 %	1.2 + 1.42S _C	2.2 + 1.42S _F	3.0 + 2.64S _C	5.4 + 2.64S _F
90–95 %	1.1 + 1.08S _C	2.0 + 1.08S _F	2.0 + 2.53S _C	3.6 + 2.53S _F
FBP	3.5	6.3	10.5	18.9

^A S_C or S_F is the average slope (or rate of change) calculated in accordance with 13.5.

Extractes de la norma ASTM D86 (2012)

Recovered 95 % Temperature (°C)	T95_GRP4 Diesel	
	r_D86auto	R_D86auto
260	1.82	5.08
265	1.89	5.29
270	1.97	5.50
275	2.05	5.71
280	2.12	5.92
285	2.20	6.13
290	2.27	6.35
295	2.35	6.56
300	2.42	6.77
305	2.50	6.98
310	2.58	7.19
315	2.65	7.40
320	2.73	7.61
325	2.80	7.83
330	2.88	8.04
335	2.95	8.25
340	3.03	8.46
Evaporated FBP Temperature (°C)	FBP_NOT4	
	r_D86auto	R_D86auto
135–260	3.33	6.78
Recovered FBP Temperature (°C)	FBP_GRP4	
	r_D86auto	R_D86auto
195–365	2.2	7.1

Extractes de la norma UNE-EN ISO 3924 (2010)

Tabla 7 – Valores de repetibilidad

Porcentaje recogido %	Repetibilidad °C
^b	$0,011 X^a$
5	$0,003 2 (X + 100)$
10 a 40	0,8
50 a 90	1,0
95	1,2
^c	3,2

^a X es la media entre los dos resultados, expresada en grados Celsius.
^b Punto inicial de ebullición.
^c Punto final de ebullición.

Tabla 8 – Valores de reproducibilidad

Porcentaje recogido %	Reproducibilidad °C
^b	$0,066 X^a$
5 a 20	$0,015 (X + 100)$
30	$0,013 (X + 100)$
40 a 90	4,3
95	5,0
^c	11,8

^a X es la media entre los dos resultados, expresada en grados Celsius.
^b Punto inicial de ebullición.
^c Punto final de ebullición.