

Ada Vernet Crua

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

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit per la Enric Ruiz Morillas i Carme Aquilar Anguera

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2017

Agraïments

Agrair en primer lloc a la Universitat Rovira i Virgili i a Repsol S.A. per donar-me l'oportunitat de col·laborar amb una empresa tan important dins del sector energètic. Aquesta estada m'ha ajudat a comprendre l'ús de les normes internacionals en els treballs del laboratori i la utilització de noves tècniques i coneixements adquirits.

Donar les gràcies especialment a Anna Maria Masdeu per facilitar-me l'entrada en l'empresa i a Enric Ruiz per tota la atenció i col·laboració en tots els aspectes del projecte.

Agrair a la meva companya Anna López per tot el suport i ajuda que m'ha donat. Finalment, donar les gràcies a tots els companys del laboratori que m'han acollit des del primer dia com un membre més de la plantilla i m'han fet sentir a gust al llarg de l'estada.

Índex

Llistat d'abreviacions.....	III
Abstract	IV
1. Objectius	1
2. Introducció	2
3. Fonament teòric.....	3
3.1. Especificació comercial	3
3.2. Comparació de mètodes	3
3.2.1. Destil·lació atmosfèrica	3
3.2.2. Destil·lació simulada.....	4
3.2.3. Càlculs estadístics	5
3.3. Estudi de precisió	5
3.3.1. Disseny niat	6
3.3.2. Detecció d' <i>outliers</i>	6
3.3.3. Anàlisi de variància (ANOVA)	6
3.4. Material de referència secundari	8
3.4.1. Tolerància admesa	8
3.4.2. Procediment	9
4. Part experimental.....	10
4.1. Calibratge, verificació i blanc en Simdis	10
4.1.1. Reactius	10
4.2. Comparació de mètodes	10
4.2.1. Reactius	10
4.2.2. Procediment	10
4.3. Estudi de precisió	12
4.3.1. Reactius	12
4.3.2. Procediment	12
4.4. Factor d'ajust.....	12
4.4.1. Reactius	12
4.4.2. Procediment	12
4.5. Material referència secundari	13
4.5.1. Reactius	13
4.5.2. Procediment	13

5.	Resultats i discussió	14
5.1.	Calibratge, verificació i blanc en Simdis	14
5.2.	Estudi comparatiu	15
5.2.1.	Tancs.....	15
5.2.2.	Querosè dessulfurat	19
5.2.3.	Querosè hidrocracker.....	21
5.3.	Estudi de precisió	24
5.3.1.	Estudi de precisió Simdis	24
5.3.2.	Estudi de precisió OptiDist	28
5.3.3.	Estudi precisió Microdestil·lador.....	30
5.4.	Factor d'ajust.....	31
5.5.	Material de referència secundari	35
6.	Conclusions	39
7.	Bibliografia	40
8.	Annex.....	42
	Fitxes de seguretat	42
	Taules	46

Llistat d'abreviacions

ANOVA	<i>Analysis Of Variance</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
CI	Complex Industrial
CS₂	Disulfur de carboni
EN	<i>European Norm</i>
EPI	Equips protecció individual
FBP	<i>Final Boiling Point</i> . 99,5 % de mostra destil·lada
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
GLP	Gasos Liquats de Petroli
Ibid	<i>Ibidem</i> . Al mateix lloc
INTA	Instituto Nacional Técnica Aeroespacial
ISO	<i>International Standard Organization</i>
MRC	Material Referència Certificat
MRI	Material Referència Intern
SIMDIS	<i>Simulated Distillation</i>
TBP	<i>True Boiling Point</i>
UNE	Una Norma Española

Abstract

Distillation process is one of the most important in a refinery, it is based on the separation of hydrocarbons for their different boiling point. Many compounds are produced in this process, one of them is kerosene a distillation product from the middle fraction used as fuel in aviation.

Another fundamental part of the process of refining is the quality control laboratory where combustibles are tested to accomplish international standards and commercial specifications, for that reason, distillation is one of the analysis carried out for analysts.

There are two types of distillation: atmospheric (automatic and micro distiller) and simulated (GC-FID). The aim of this project is to compare the three methods of distillation and test their precision studying repeatability and reproducibility of instruments according to international standards such as ASTM D86, ASTM D7345 and UNE-EN ISO 3924. It would determine if it is possible to replace atmospheric distillation for simulated distillation which means less amount of sample, time of analysis and simpler procedures.

Moreover, adjustment factors would be calculated to decrease differences between methods. An internal reference material would also be prepared to verify the chromatograph. Samples of kerosene would be used all over the project.

This project would be carried out in the laboratory of Repsol Petróleo S.A. under the supervision of Enric Ruiz Morillas.

1. Objectius

1. Objectius

Els objectius del treball es centren en:

- 1- Realització d'un estudi comparatiu de les corbes de destil·lació obtingudes per destil·lació simulada (mitjançant cromatografia de gasos) i destil·lació atmosfèrica (mitjançant destil·lador automàtic i microdestil·lador). Comparació mitjançant càlculs estadístics utilitzant mostres de rutina corresponents a tancs i mostres intermèdies de querosè.
- 2- Realització d'un estudi de precisió de cadascun dels analitzadors tant de destil·lació simulada com atmosfèrica. Estudi de la repetibilitat i reproductibilitat del mètode emprat.
- 3- Càlcul del factor d'ajust que permet correlacionar les dades entre destil·lació atmosfèrica i simulada, per tal de donar ús a la destil·lació simulada front l'atmosfèrica per reportar les dades dels anàlisis de manera que, es redueixi la quantitat de mostra i el temps d'anàlisi.
- 4- Desenvolupament d'un material de referència secundari o intern a partir d'una mostra coneguda d'un tanc de querosè.

2. Introducció

Repsol S.A. és una empresa energètica que des de mitjans del segle XIX s'ha dedicat a la indústria del refinament. A Espanya, conta amb un total de cinc refineries distribuïdes al llarg del territori: Cartagena, A Coruña, Puertollano, Bilbao (Petronor) i Tarragona.

Repsol Petróleo és la refineria instal·lada a Tarragona des de l'any 1976 que segueix un esquema de conversió, on s'inclou reformat, hidrocraquejador i viscorreducció. És a dir, és un procés basat en la destil·lació fraccionada del cru en columnes de destil·lació on s'obtenen diferents grups d'hidrocarburs, separats per punt d'ebullició i densitat, escalfant a una temperatura constant. A continuació es duen a terme diferents tractaments que varien l'estructura molecular per poder obtenir productes acabats i comercialitzar-los, tals com: gasoils, asfalts, fueloils, gasolines, naftes, gasos liquats del petroli (GLP) i querosens.¹

Una de les peces claus de la indústria és el laboratori de control de qualitat on s'analitzen diferents mostres provinents de qualsevol part del procés productiu, de manera que permet conèixer i controlar la qualitat en qualsevol punt de la cadena i prendre mesures correctores i preventives. Un dels anàlisis que es duen a terme és la corba de destil·lació, que permet conèixer l'interval d'ebullició del producte i per tant, certificar i comprovar la qualitat i el comportament del combustible durant el seu emmagatzematge i ús.

En aquest projecte, es centra l'atenció principal en el querosè, un dels derivats de la fracció mitja de la destil·lació atmosfèrica del cru que destil·la a una temperatura d'entre 190 i 240°C. El querosè o JET A-1¹ és una mescla d'hidrocarburs d'entre 9 i 17 àtoms de carboni que s'utilitza, principalment, com a combustible d'aviació.²

Actualment, per determinar l'interval d'ebullició del querosè s'utilitza la destil·lació atmosfèrica (destil·lador automàtic per a tancs i microdestil·lador per a mostres intermèdies) que es regeixen per les normes ASTM D86 i ASTM D7345 respectivament. L'objectiu principal, és la substitució d'aquest mètode per la destil·lació simulada mitjançant cromatografia de gasos (GC-FID) que segueix la norma UNE-EN ISO 3924.

Al llarg del treball, es compararan els diferents mètodes i s'estudiarà la possibilitat de substitució de la destil·lació atmosfèrica per la simulada. En aquesta part, s'utilitzaran mostres provinents de tancs i mostres intermèdies. A continuació, es realitzarà un estudi de precisió per a cadascun dels analitzadors estudiant la repetibilitat i reproductibilitat dels instruments i s'avaluarà el compliment de les respectives normes. En aquest cas, s'utilitzarà una mostra provinent d'un tanc de querosè (JET A-1) d'inspecció, és a dir, de producte acabat. A partir dels resultats, es calcularà el factor d'ajust entre destil·lació atmosfèrica i simulada. Per últim, es desenvoluparà un material de referència secundari a partir de la mostra coneguda del tanc d'inspecció de querosè.

¹ JET A-1: nom comercial del querosè usat en aviació civil.

3. Fonament teòric

3. Fonament teòric

3.1. Especificació comercial

Tal i com indica la *Defence Standard 91-091*, els punts que s'han de certificar en el JET A-1 corresponen al 10% del volum de la mostra i al punt final d'ebullició (FBP), que no poden superar una temperatura màxima de 205°C i 300°C respectivament. De manera que, seran aquests punts els que s'avaluaran al llarg del projecte.³

3.2. Comparació de mètodes

3.2.1. Destil·lació atmosfèrica

Actualment, es disposa de dos equips de destil·lació atmosfèrica: destil·lador automàtic i microdestil·lador. La diferència entre ambdós, recau en la determinació de la temperatura d'ebullició, en el destil·lador automàtic es relaciona directament la temperatura amb el percentatge de volum destil·lat (destil·lació simple) mentre que, en el microdestil·lador, aquesta relació, s'obté a partir de la mesura de la temperatura del vapor i del líquid i la pressió en el matràs (no es mesura el volum en cap moment).⁴

- Destil·lador automàtic

Norma i equip

Es basa en la norma ASTM D86⁵.

Es disposa d'un destil·lador automàtic OPTIDIST™ de la marca *Herzog by PAC* basat en una destil·lació simple^{II} (Figura 1). L'instrument disposa de sistemes que mesuren i enregistren automàticament la temperatura d'ebullició i el percentatge de volum destil·lat.



Figura 1. OptiDist

Mètode

Per tal de realitzar l'anàlisi correctament, l'instrument disposa d'un mètode amb l'interval de temperatures característiques pel querosè anomenat *8-RD*.

- Microdestil·lador

Norma i equip

Es basa en la norma ASTM D7345⁶.

Es disposa d'un microdestil·lador MicroDist PMD de la marca *ISL by PAC* (Figura 2).



Figura 2. MicroDist

Mètode

Per tal de realitzar l'anàlisi correctament, l'instrument disposa d'un mètode amb l'interval de temperatures característiques pel querosè anomenat *LIGERAS*. En aquest cas, es detecta automàticament la mostra que és i es correlacionen les dades amb la norma ASTM D86.

^{II} Disposava de matràs de destil·lació, condensador i bany de refredament, font de calor, mesurador de temperatura i proveta per recollir el destil·lat.

3. Fonament teòric

3.2.2. Destil·lació simulada

La destil·lació simulada o Simdis, té com a objectiu principal simular la corba de destil·lació obtinguda en una columna de destil·lació amb moltes etapes d'equilibri, anomenada corba TBP (*True Boiling Point*). Els hidrocarburs de la mostra elueixen en la columna per ordre en el punt d'ebullició, la temperatura va augmentant i s'enregistra l'àrea sota del pic. Es relaciona el temps de retenció amb la temperatura d'ebullició dels compostos i el senyal/àrea dels pics obtinguda amb la massa total, d'aquesta manera, es correlaciona la temperatura d'ebullició amb el percentatge en massa obtenint la distribució de l'interval d'ebullició⁷.

Norma i equip

Simdis pot seguir diferents normes depenent del producte analitzat, en aquest cas, es basa en la norma ASTM D2887 que correspon a la norma UNE-EN ISO 3924.⁸

Es disposa d'un cromatògraf de gasos Agilent 7890B (Figura 3) amb un detector de ionització de flama (FID). La columna utilitzada és una columna capil·lar (10x530x0.88) i el gas portador és Heli.



Figura 3. Simdis

La mostra s'introdueix mitjançant un injector automàtic de temperatura programada que permet vaporitzar els anàlits abans d'entrar en la columna; un cop vaporitzats, entren a la columna i es posen en contacte amb el gas portador que els condueix per la columna i els permet interaccionar amb la fase estacionària. En iniciar-se la destil·lació, els anàlits, tal i com s'ha comentat anteriorment, s'ordenen per punt d'ebullició de manera que, en augmentar la temperatura progressivament, els més volàtils apareixen abans que els més pesants. La mostra arriba al detector d'ionització de flama on crema i s'ionitzen els anàlits produint un corrent elèctric que tradueix el senyal en forma de cromatograma.

Mètode

El mètode usat es troba automàticament registrat en l'equip, està dissenyat per *Analytical Controls by PAC* i segueix la norma internacional ASTM D2887, rep el nom de *ASTM D2887A ACCELERATED*. En la Taula 1 es recullen les condicions de treball del cromatògraf:

Taula 1. Condicions treball GC-FID

Columna

Simdis Capillary Column (10mx530µmx0.88µm) T màx: 350 °C

Gas portador

Heli Flux: 29 ml/min

Injector

Injector temperatura programable *Analytical Controls by PAC*

Xeringa: 5 µL Volum injecció: 0.1 µL

Gradient temperatura:

	Gradient (°C/min)	T (°C)	Temps espera (min)	temps anàlisi (min)
T inicial	-	100	0	0
1r tram	35	350	0	10

Detector

Detector de ionització de flama (FID)

T: 350°C Flux(ml/min): 350 aire, 35 H₂, 20 N₂

Gradient T forn

	Gradient (°C/min)	T (°C)	Temps espera (min)	temps anàlisi (min)
T inicial	-	40	0	0
1r tram	35	350	1.143	10

3. Fonament teòric

L'anàlisi es pot iniciar quan apareix *Ready* en la pantalla de manera que s'hauran assolit les condicions inicials.

3.2.3. Càlculs estadístics

Per a la comparació dels mètodes s'utilitza un test F i un test t . Amb el test F es comparen les variàncies dels mètodes i, depenent de si són comparables o no, s'utilitzarà un test t diferent. Ambdós tests es comparen amb valors tabulats de manera que, quan $F_{cal} < F_{tab}$ s'accepta que no hi ha diferències significatives entre variàncies i quan $t_{cal} < t_{tab}$ s'accepta que les mitjanes no difereixen significativament i que per tant, els mètodes són comparables⁹.

- Test F :

$$F_{cal} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (1)$$

On s correspon a la desviació estàndard de les mesures obtingudes en cadascun dels dos mètodes que es volen comparar.

- Test t :

$$\text{Quan } F_{cal} < F_{tab}: t_{cal} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_p^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}}; s_p^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (2)$$

$$\text{Quan } F_{cal} > F_{tab}: t_{cal} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2}\right)}} \quad (3)$$

On $\bar{x}_n$ correspon a la mitjana del conjunt de resultats i n al nombre de observacions de cada mètode.

3.3. Estudi de precisió

S'entén com a precisió: "graü de concordança entre resultats d'assaigs independents obtinguts sota condicions estipulades" segons la norma ISO 3534-1:2013. En funció de com s'obtinguin els resultats, es poden distingir diferents tipus de precisió:

- Repetibilitat: menor variabilitat, assaigs en temps curts i duts a terme pel mateix analista i instrument, no es varia cap més factor.
- Precisió intermèdia: condicions intermèdies de precisió, variació d'un o més factors (analista, instrument, dia...).
- Reproductibilitat: major variabilitat, assaigs duts a terme en diferents laboratoris i equips, variació de tots els factors.

Així doncs, es realitza un estudi de precisió, que estudia la variabilitat de les mesures, on es determina quantitativament la repetibilitat i la precisió intermèdia dels resultats amb la variació del factor dia.^{10,11}

3. Fonament teòric

3.3.1. Disseny niat

Per a la realització de l'estudi, és necessari un disseny d'experiments niat o jeràrquic on s'analitzen dues rèpliques d'una mateixa mostra durant 10 dies diferents en un mateix laboratori (veure Figura 4).¹²

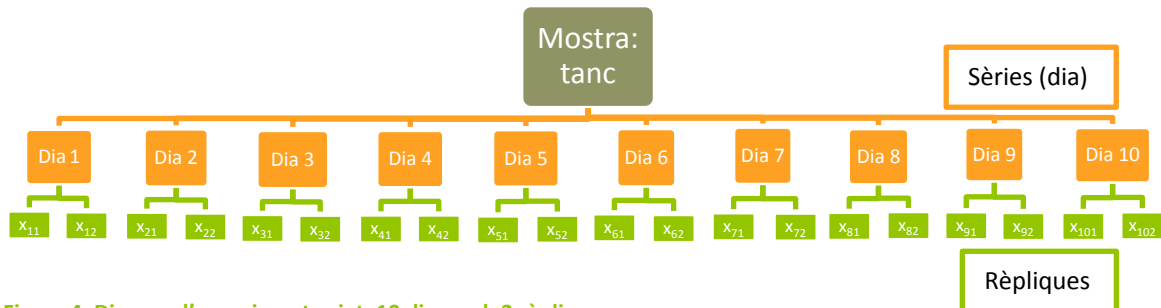


Figura 4. Disseny d'experiments niat, 10 dies amb 2 rèpliques

3.3.2. Detecció d'outliers

El següent pas, és la detecció d'*outliers* que corresponen a aquells resultats el valor dels quals difereixen significativament de la resta, és a dir, són punts discrepants que no s'han de contemplar en l'anàlisi de variància.

Seguint la normativa ISO 5725-2:1994, es recomana la realització d'un test de Grubbs per a la detecció d'*outliers*. Així doncs, es defineix el test com:

$$G_{cal} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} \quad (4)$$

On x_i és el valor anomenat sospitós, en aquest cas, s'analitzen els valors extrems del conjunt de dades. Aquest test, compara la desviació entre dit valor i la mitjana mostral ($\bar{x}$) amb la desviació estàndard (s) de la mostra; es detecta un únic valor i es compara amb una G tabulada per acceptar una de les hipòtesis (H).

Es defineix la hipòtesi nul·la (H_0) com: x_i no és un *outlier*, tots els punts provenen d'una mateixa població amb la mateixa mitjana i desviació estàndard. En canvi, es defineix la hipòtesi alternativa (H_1) com: existeix almenys un valor discrepant en el conjunt de dades.

Quan $G_{cal} < G_{tab}$ s'accepta H_0 , en cas contrari si $G_{cal} > G_{tab}$ es rebutja H_0 i s'accepta H_1 .^{11a,13,14}

3.3.3. Anàlisi de variància (ANOVA)

L'últim pas a realitzar, és l'anàlisi de la variància, una eina matemàtica que permet comparar les diferents mitjanes dels valors experimentals els quals estan sotmesos tant a variació aleatòria com a factors controlats i conèixer la variància entre grups i dins dels grups. És aquesta última propietat de l'ANOVA la que s'utilitza per a determinar la precisió del mètode analític mitjançant un estudi niat.

L'objectiu de l'estudi de precisió no és la comparació de les mitjanes sinó la de les variàncies per poder avaluar la repetibilitat i la reproductibilitat, d'aquesta manera no es centrarà atenció en l'avaluació de F_{cal} i F_{tab} .

3. Fonament teòric

A la taula 2, es mostren les principals equacions d'ANOVA:

Taula 2. ANOVA

Font variància	Suma quadrats	Graus llibertat	Quadrat mitjà	F _{cal}
Entre grups	$SS_A = \sum_{k=1}^k n_k (\bar{x}_k - \bar{\bar{x}})^2$	K-1	$MS_A = \frac{SS_A}{K-1}$	$F_{cal} = \frac{MS_A}{MS_R}$
Dins grups	$SS_R = \sum_{k=1}^k \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ik} - \bar{x}_k)^2$	N-K	$MS_R = \frac{SS_R}{N-K}$	
Total	$SS_T = \sum_{k=1}^k \sum_{i=1}^{n_k} (x_{ik} - \bar{\bar{x}})^2$	N-1	$MS_T = \frac{SS_T}{N-1}$	

On K correspon al nombre de grups, en aquest cas 10 dies, N el nombre total de mostres, en aquest cas 22, n al nombre de repeticions, en aquest cas 2 i x es el valor individual de cada experiment.

SS_A s'associa a la suma de quadrats entre grups i correspon a la diferència entre la mitjana grupal i la total. A partir d'aquesta equació, es pot calcular MS_A que correspon a la variància entre dies.

SS_R s'associa a la suma de quadrats dins dels grups i correspon a la diferència entre els valors individuals i la mitjana grupal. A partir d'aquesta equació, es pot calcular MS_R que correspon a la variància de la repetibilitat.

SS_T s'associa a la suma de quadrats total i correspon a la diferència entre els valors individuals i la mitjana total, és la suma de SS_R i SS_A . A partir d'aquesta equació, es pot calcular MS_T que correspon a la variància de la precisió intermèdia.^{9a,11b,14a,15}

- **Repetibilitat, reproductibilitat i límits**

La precisió es defineix en termes de desviació estàndard, és a dir, el grau de dispersió de les dades en condicions de repetibilitat (r) o reproductibilitat^{III} (R) que s'obtenen amb la següents equacions:

$$S_r = \sqrt{MS_R} \text{ ó } S_R = \sqrt{MS_T} \quad (5)$$

A partir d'aquestes equacions, es calculen els límits de repetibilitat/reproductibilitat que són considerats, amb un nivell de confiança del 95%, la màxima diferència entre dos resultats sota condicions de repetibilitat/reproductibilitat. Es calculen amb la següent equació:

$$r = t_v \cdot \sqrt{2} \cdot S_r \text{ ó } R = t_v \cdot \sqrt{2} \cdot S_R \quad (6)$$

El valor de t_v correspon al valor tabulat t per un contrast de dues cues amb valor crític $\alpha=0.05$ i v graus de llibertat que, a la pràctica, s'arrodoneix a 2.

^{III} La variància de la reproductibilitat es considera que equival a la de la precisió intermèdia ja que no és possible realitzar anàlisis en diferents laboratoris i aquesta representa la major font de variabilitat.

3. Fonament teòric

Aquests valors límits obtinguts per cada mètode, es comparen amb els de la norma en la qual es basen, de manera que, perquè un mètode analític sigui precís ha de complir el següent criteri:

$$r \leq r_{norma} \text{ i } R \leq R_{norma} \quad (7)$$

En l'estudi niat fet al laboratori únicament s'ha variat el factor dia entre grups i s'ha assimilat la precisió intermèdia (factor dia) a la reproductibilitat per poder fer la comparació amb la reproductibilitat de la norma.¹⁵

3.4. Material de referència secundari

Per tal d'assegurar la qualitat interna dels resultats els mètodes analítics es verifiquen^{IV} utilitzant materials de referència que segons la ISO Guide 30:1992 es defineixen com: "Material o substància que té una o varies de les seves propietats suficientment ben establertes que permeti el seu ús per a calibrar un aparell o instrument, validar un mètode analític o bé assignar valors a un material o sistema". Existeixen dos tipus de material de referència^{16,17}:

- Material de referència primari o certificat (MRC): material que té certificats valors de les seves propietats mitjançant processos validats. Presenten una incertesa i un valor de traçabilitat associat a les mesures. En aquest cas, s'utilitza una mostra provinent de Repsol - Cartagena d'un exercici interlaboratori organitzat per l'INTA^V on participen 8 laboratoris diferents.¹⁸
- Material de referència secundari o intern (MRI): material preparat pel propi laboratori per al seu ús intern en la verificació. Presenta un valor acceptat de referència i té propietats similars a les mostres que s'analitzen de rutina. En aquest cas, s'utilitza una mostra d'un tanc d'inspecció.

3.4.1. Tolerància admesa

Representa un interval que compren la diferència entre el resultat d'una mesura del material de referència i el seu valor acceptat. Si en realitzar el mètode els resultats del laboratori es troben dins d'aquesta zona, s'accepta que les mesures no presenten biaix^{VI} i que per tant, la diferència obtinguda prové, principalment, de variacions aleatòries en el mètode; és a dir, es pot definir com la desviació admissible per a una mesura. Es basa en la precisió del mètode i l'error associat al valor de referència acceptat.^{16,19}

D'aquesta manera, i seguint el criteri general, es defineix la tolerància admesa com $\pm U$, que representa la incertesa d'un resultat, obtingut segons el mètode considerat, per un interval de confiança del 95% i en condicions de reproductibilitat. Així doncs, es pot definir:

$$U = 2 \cdot S_R \quad (8)$$

^{IV} Comprovació de la eficàcia del mètode.

^V INTA: Institut Nacional de Tecnologia Aeroespacial.

^{VI} Diferència entre el valor obtingut del resultat d'un assaig i el de referència acceptat.

3. Fonament teòric

Usant l'equació 6 i substituint S_R , es relaciona la incertesa amb el valor del límit de reproductibilitat:

$$U = \pm \frac{R}{\sqrt{2}} \quad (9)$$

3.4.2. Procediment

En primer lloc, s'ha de determinar la repetibilitat i la reproductibilitat tant per MRC com per MRI (veure apartat 3.3. *Estudi de precisió*). A partir d'aquest estudi, es comprova que es compleix amb la repetibilitat i reproductibilitat del mètode i, en el cas de MRC, es comprova que compleixi també la desviació admissible. Si el resultat és afirmatiu, i el mètode és precís per ambdós materials de referència, es pot establir un valor mitjà amb un interval de confiança associat, de manera que, s'obtindrà un material de referència secundari¹⁶:

$$MRI: \bar{x} \pm t_v \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (10)$$

On $\bar{x}$ és la mitjana dels resultats de les mesures per MRI i $t_v \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$ és l'interval de confiança de la mesura (t_v correspon al valor tabulat t amb valor crític $\alpha=0.05$ i v graus de llibertat, s és la desviació estàndard i n el nombre total de mesures).

4. Part experimental

Tal i com s'ha esmentat anteriorment, les dades dels equips de destil·lació atmosfèrica s'han recollit dels analistes de la sala de combustibles. Les mesures realitzades corresponen a les de destil·lació simulada.^{vii}

4.1. Calibratge, verificació i blanc en Simdis

Abans d'iniciar qualsevol anàlisi, és necessari que l'equip estigui calibrat, verificat i net; tanmateix, no es disposa d'un patró ni d'un material de referència pel querosè. Per aquest motiu, el que es fa és verificar i calibrar l'equip emprant patró i material de referència del gasoil. Aquest fet és possible degut a que l'anàlisi del querosè i el gasoil es basen en el mateix mètode d'anàlisi i en la mateixa normativa (ASTM 2887).

El calibratge, verificació i neteja del equip es duen a terme periòdicament per part dels analistes i comproven, amb la respectiva norma, que l'equip funciona correctament.

4.1.1. Reactius

- Vial 2 ml sense encapsular per la neteja (dipositat sempre en la posició 101 del carrusel de l'injector).
- Patró calibratge: vial 2 ml de mescla d'hidrocarburs C₅ – C₄₄ en CS₂.
- Material referència: vial 2 ml de Gasoil de verificació comercial.

*Per a la manipulació de tots els reactius al llarg del projecte s'utilitzen els EPI's del laboratori: bata, guants, ulleres i sabates de seguretat.

4.2. Comparació de mètodes

Per a la comparació de dades entre els diferents mètodes s'utilitzen tres tipus de mostres diferents, dues mostres intermèdies (querosè dessulfurat i querosè de hidrocracker) i una de JET A-1 de tancs d'inspecció, i es recullen els anàlisis mitjançant destil·lació atmosfèrica i simulada durant sis dies diferents. Les mostres intermèdies s'analitzen en el microdestil·lador i els tancs en l'OptiDist.

Les dades es recullen en un full de càlcul Excel en percentatge de volum destil·lat i es comparen gràficament les diferències entre les temperatures d'ebullició obtingudes en els diferents mètodes. A partir d'aquests valors, es comparen emprant tests estadístics els punts indicats anteriorment (10% V i FBP) i es comprova si els resultats obtinguts mitjançant els diferents mètodes són comparables entre sí.

4.2.1. Reactius

- Mostra querosè intermèdia o de tancs d'inspecció, volum variable depenent del tipus de destil·lació (indicat posteriorment en el procediment).

4.2.2. Procediment

- **Procediment OptiDist: mostres tancs d'inspecció**

- Es mesuren de 100 ml de mostra amb una proveta i s'aboquen en un matràs de destil·lació.

^{vii} Les fitxes de seguretat es troben en l'Annex.

4. Part Experimental

- Es tapa el matràs i es col·loca sobre la superfície d'escalfament sobre un plat base de diàmetre 50^{VIII}. Ajustar la sonda sobre el matràs.
 - Col·locar la proveta en la càmera receptora que recull la destil·lació. El percentatge de recuperació es monitoritza en continu i per tal d'evitar errors en la mesura, la proveta ha de disposar d'una placa de degoteig de manera que les gotes del destil·lat llisquen per les parets i no cauen directament.
 - En aquest moment es pot iniciar la destil·lació. En la pantalla de l'instrument es poden observar les mesures i els resultats. L'anàlisi dura aproximadament 45 minuts.
- **Procediment microDist: mostres intermèdies**
 - Es mesuren de 10 ml de mostra amb una xeringa i s'aboquen en un matràs de destil·lació.
 - Col·locar els termopars sobre el matràs i encaixar-los correctament.
 - Dipositar el matràs sobre la placa i connectar-lo a la font de pressió.
 - En aquest moment, es pot iniciar la destil·lació. En la pantalla de l'instrument es poden observar les mesures i els resultats. L'anàlisi dura aproximadament 10 minuts.
 - **Procediment Simdis**
 - Dipositar les mostres en un vial de 2 ml amb una pipeta Pasteur, encapsular el vial i dipositar-lo en el carrusel de l'injector automàtic^{IX}.
 - Obrir el programari *ISO EN 3924* i seleccionar la seqüència *JET.S*, editar-la (nom i tipus de mostra^X i posició en el carrusel) i guardar-la (figura 5).
 - Executar la seqüència en el menú *Run Control* → *Run Sequence*. L'anàlisi dura aproximadament 10 minuts (figura 5).
 - Visualitzar els resultats i el reports en el programari *AC Simdis Main*: cromatograma i taula en percentatge de massa, dades del TBP (*True Boiling Point*) corresponents a la norma ASTM D2887, i taula de percentatge de volum destil·lat obtingut de la correlació de dades del TBP amb la norma D86 mitjançant un factor d'ajust.

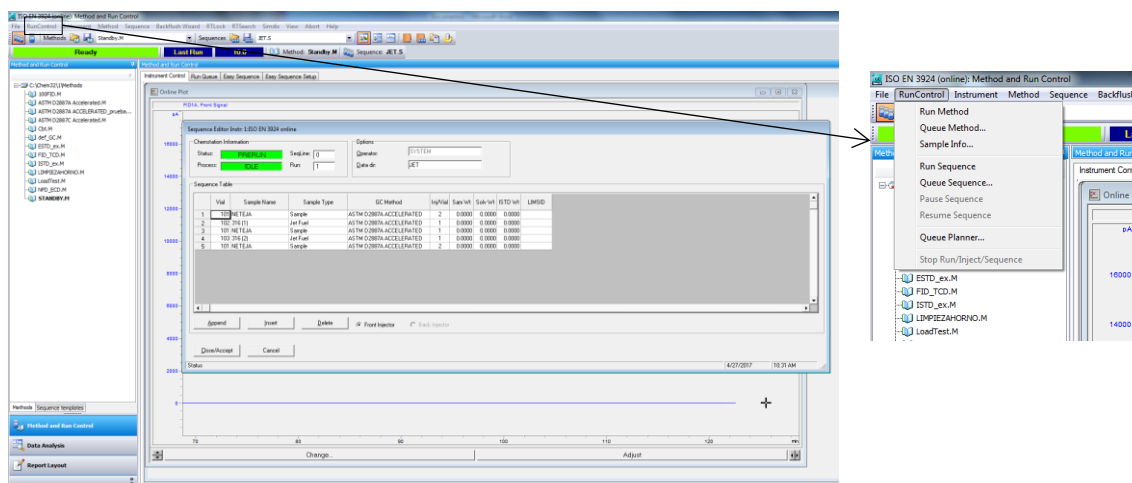


Figura 5. Executar i programar seqüència en Simdis

^{VIII} El querosè costa de volatilitzar-se ja que conté hidrocarburs pesants, per tant necessita més font de calor.

^{IX} Treball en campana, compostos volàtils.

^X La mostra serà *Sample* quan es tracti d'una neteja i *JetFuel* quan sigui querosè.

4. Part Experimental

Els càlculs estadístics realitzats es basen en les fórmules expressades en l'apartat 3.2.3. *Càlculs estadístics*.

4.3. Estudi de precisió

Es realitza un estudi de precisió per a cadascun dels equips de destil·lació utilitzant la mateixa mostra per els tres instruments. En aquest cas, s'emptra una mostra del tanc d'inspecció 139 i es realitzen dues rèpliques diàries durant un període de 10 dies.

Les dades es recullen en un full de càlcul Excel en percentatge de volum o massa destil·lada (segons normativa^{xl}) i es realitza un anàlisi de la variància per calcular la repetibilitat i reproductibilitat del mètode (veure apartat 3.3.3. *Anàlisi de Variància (ANOVA)*). Tal i com s'ha comentat anteriorment, s'estudia la precisió intermèdia que s'assimila a la reproductibilitat tenint en compte que la variabilitat correspon al factor dia. Així doncs, es podran comparar els valors resultants de l'ANOVA amb els límits de les normes.

4.3.1. Reactius

- 5 L mostra de querosè del tanc.

4.3.2. Procediment

Es segueix el mateix procediment que en el cas de la comparació de mètodes, veure apartat 4.2.2. *Procediment*.

Els càlculs estadístics realitzats es basen en les fórmules expressades en l'apartat 3.3.3. *Anàlisi de Variància (ANOVA)*.

4.4. Factor d'ajust

En Simdis s'obtenen les dades en percentatge en massa, tanmateix per a OptiDist s'utilitzen les dades en percentatge en volum destil·lat. Per poder comparar els resultats és necessària una correlació de les dades entre les diferents normes, dita correlació es troba integrada en el programari intern del cromatògraf i ve definida per la norma UNE-EN ISO 3924.

Per tal que les dades entre ambdós instruments difereixin mínimament existeix un paràmetre anomenat factor d'ajust que permet variar els resultats de la correlació de dades. Per defecte aquest paràmetre es troba definit a 1, el que es planteja és variar aquest factor per tal de que les dades entre destil·lador automàtic OptiDist i Simdis presentin una mínima diferència.

La correlació de les dades només està integrada per als resultats de la norma ASTM D86, per això només es calcularà el factor d'ajust per aquesta norma. S'utilitzaran els resultats de la mateixa mostra utilitzada per a l'estudi de precisió.

4.4.1. Reactius

- 5 L mostra de querosè del tanc.

4.4.2. Procediment

- Obrir programari AC Simdis Main i obrir un dels fitxers dels anàlisis.
- Seleccionar en el menú principal *Type* i anar a la pestanya *Define Reports*, seleccionar en la llista la correlació corresponent: *ASTM D86 Distribution Tables* (figura 6).

^{xl} ASTM D86: % V; ISO-EN 3924: %M.

4. Part Experimental

- Editar el report variant el factor d'ajust manualment en la columna *Factor* (figura 6).
- Guardar els càlculs i recalculer el report.

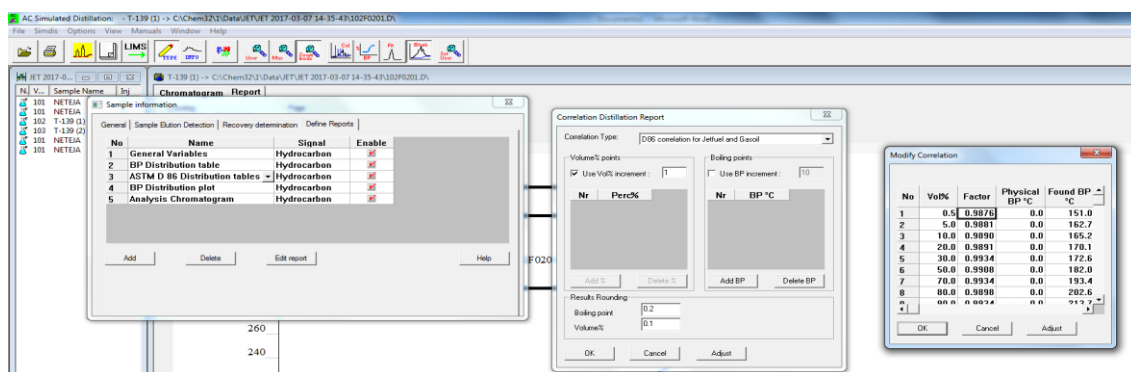


Figura 6. Factor d'ajust en Simdis

4.5. Material referència secundari

Per a la realització d'un material de referència secundari per a Simdis s'utilitza la mateixa mostra que per a l'estudi de precisió, a més a més, s'analitza paral·lelament una mostra de referència procedent d'un estudi interlaboratori (utilitzat com a material de referència certificat) per a validar l'equip. S'analitzen dues rèpliques diàries durant 10 dies.

Els resultats del percentatge en volum es recullen en un full de càlcul Excel i es realitzen els càlculs estadístics pertinents (veure apartat 3.4. *Material de referència secundari*).

4.5.1. Reactius

- 5 L mostra de querosè del tanc.
- 2 L mostra de querosè de l'estudi interlaboratori.

4.5.2. Procediment

Es segueix el mateix procediment que en el cas de la comparació de mètodes i l'estudi de precisió, veure apartat 4.2.2. *Procediment*; procediment Simdis.

Els càlculs estadístics realitzats es basen en les fórmules expressades en l'apartat 3.4. *Material de referència secundari*.

5. Resultats i discussió

5. Resultats i discussió

Al llarg del següent apartat es discutiran els resultats obtinguts dels anàlisis i els càlculs realitzats en cada part del projecte.

5.1. Calibratge, verificació i blanc en Simdis

Tal i com s'ha comentat anteriorment, s'han agafat els resultats realitzats pels analistes de la sala, s'ha comprovat que l'equip funciona correctament.

En la figura 7, s'observa el blanc. En aquest cas, es pot veure com la línia es manté constant al voltant de 0 i sense presència de cap pic, per tant es pot dir que no hi ha impureses i l'equip es troba completament net per iniciar els anàlisis. Al llarg del treball s'ha d'anar comprovant que es manté sota les mateixes condicions perquè la integració dels pics es doni per bona.

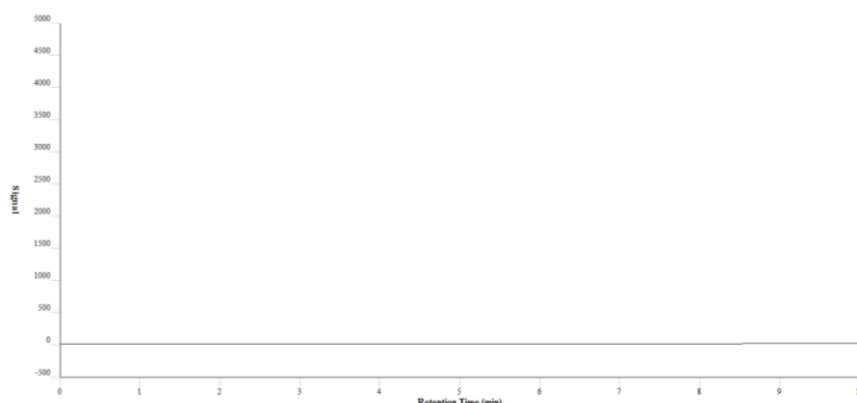


Figura 7. Cromatograma del blanc

En la figura 8, s'observa el cromatograma del calibratge realitzat amb el patró de calibratge (veure apartat 4.1.1. *Reactius*). Es poden veure els pics corresponents a cada hidrocarbur (des de C₅ a C₄₄) amb el seu temps de retenció característic. En la figura 9, s'observa el temps de retenció front el punt d'ebullició, representa la corba de calibratge on s'obté l'interval d'ebullició en funció del percentatge en massa destil·lada de la mostra.

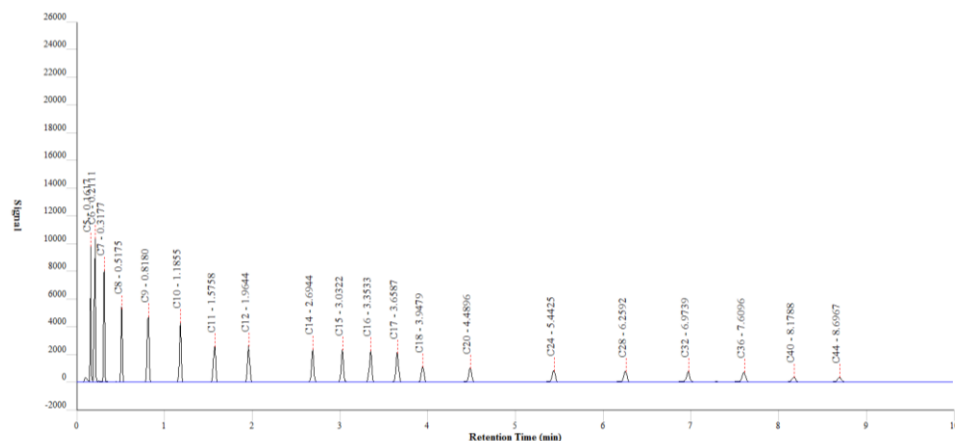


Figura 8. Cromatograma calibratge

5. Resultats i discussió

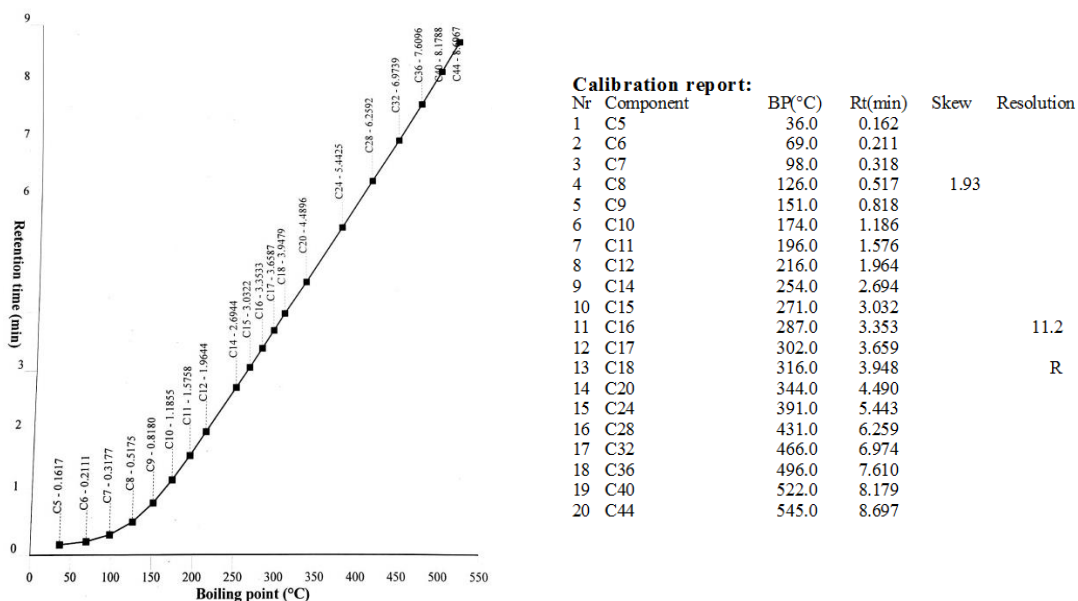


Figura 9. Corba de calibratge

A la taula 3 es mostren els resultats de la verificació realitzada amb el material de referència (veure apartat 4.1.1. *Reactius*). Per donar-la com a correcta, s'ha de comprovar que els valors de la desviació dels punts d'ebullició calculats pel programa (*Determined Values*) es troben dins dels permisos per la norma (*Target Values*). En aquest cas, s'observa que la desviació calculada (*dBP Determined Values*) és menor que la de la referència (*dBP Target Values*) i es dona la verificació per correcta, per tant es considera que l'equip està calibrat.

Taula 3. Resultats verificació

Reference Check

Recovered mass%	Target Values BP °C	dBP °C	Determined Values BP °C	dBP °C
IBP	113.9	4.0	117.1	3.2
5.0	157.6	2.0	159.1	1.5
10.0	172.8	2.0	174.6	1.8
20.0	196.3	2.0	197.3	1.0
30.0	216.3	2.0	217.6	1.3
40.0	235.6	2.0	237.1	1.5
50.0	254.7	2.0	255.9	1.2
60.0	272.4	2.0	273.4	1.0
70.0	292.4	2.0	293.6	1.2
80.0	312.3	2.0	313.3	1.0
90.0	336.3	2.0	337.4	1.1
95.0	352.0	2.5	353.6	1.6
FBP	374.6	6.0	375.9	1.3

5.2. Estudi comparatiu

En aquest apartat s'han comparat dos mètodes analítics diferents mitjançant la comparació de les mitjanes dels resultats obtinguts. A partir de tests estadístics, tal i com s'ha comentat anteriorment, es comprova si les variàncies difereixen significativament (test *F*) i, seguidament, si ho fan les mitjanes (test *t*). S'ha analitzat el resultat del 10% volum destil·lat i el FBP en mostres de tancs i intermèdies.

5.2.1. Tancs

Durant sis dies s'han analitzat mostres de diferents tancs d'inspecció de querosè, en la taula 4 es recullen les dades de destil·lació atmosfèrica i en la taula 5 les de destil·lació simulada obtingudes. En aquest cas, la destil·lació atmosfèrica es realitza mitjançant el destil·lador automàtic.

5. Resultats i discussió

Taula 4. Dades destil·lació atmosfèrica tancs

OptiDist	07-feb	10-feb	17-feb	27-mar	31-mar	03-abr
Volum destil·lat (%)						
10	166,1	165,8	163,5	167,0	165,7	164,9
FBP	253,9	249,5	234,7	254,1	250,8	247,3

Taula 5. Dades destil·lació simulada tancs

Simdis	07-feb	10-feb	17-feb	27-mar	31-mar	03-abr
Volum destil·lat (%)						
10	166,2	165,6	164,4	168,0	166,4	166,2
FBP	255,4	251,4	237,4	255,2	253,2	251,2

• Diferència de temperatura

Primerament, s'analitzen les diferències dels punts d'ebullició entre els dos mètodes mitjançant un gràfic per veure la tendència de les dades. Per obtenir el gràfic, es fa la diferència entre les dades de la Simdis menys les del OptiDist, finalment es calcula la mitjana de tots els resultats, en la figura 10 es mostra el resultat.

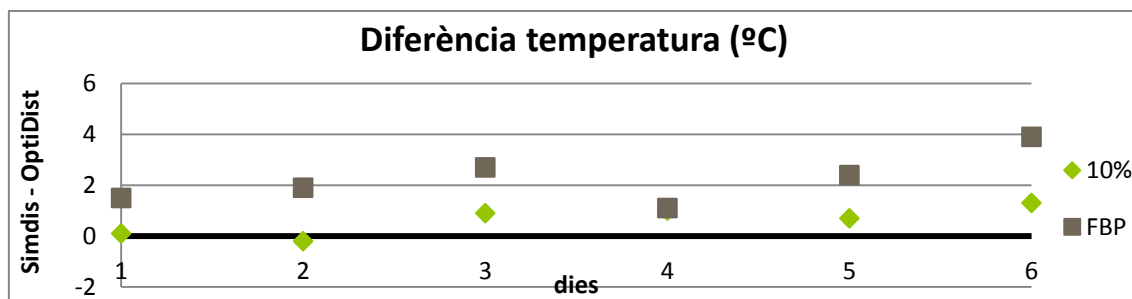


Figura 10. Diferències Simdis-OptiDist tancs.

S'obté una diferència mitjana de 0,63 °C en el 10% i 2,25°C en el FBP, de manera que **els resultats obtinguts per la Simdis mostren una tendència a tenir un major punt d'ebullició que en l'OptiDist.**

• Outliers

Per a la visualització de punts discrepants o *outliers* s'utilitza un gràfic de residuals per a cada tipus de destil·lació. S'estableixen els límits de control en $\pm 3s$ i els d'avís en $\pm 2s$ on s és la desviació estàndard. En la figura 11, 12, 13 i 14 es mostren els gràfics de residuals per ambdós destil·lacions en el 10% i en FBP.

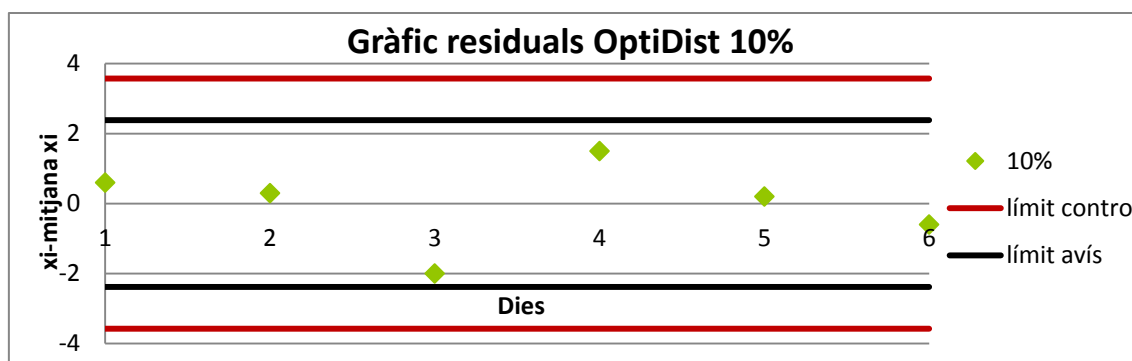


Figura 11. Gràfic residuals OptiDist 10% volum destil·lat, mostra tanc

5. Resultats i discussió

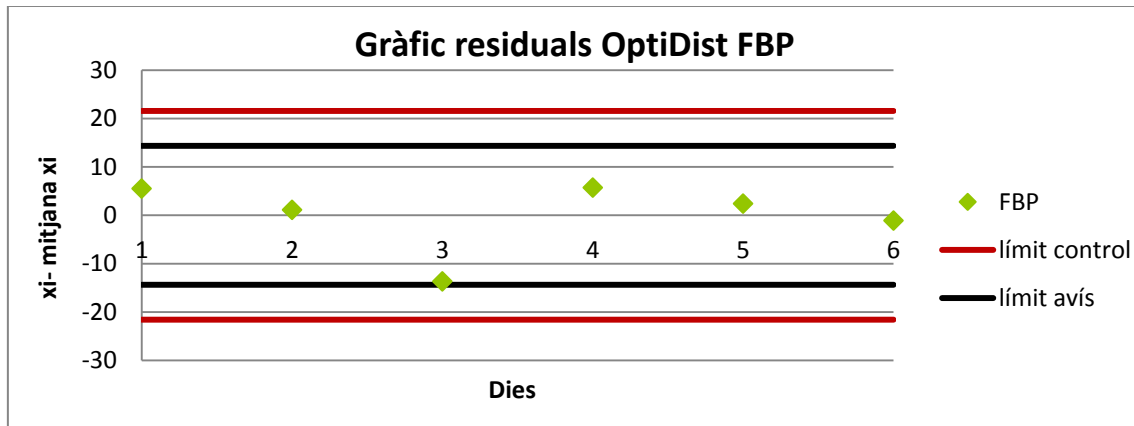


Figura 12. Gràfic residuals OptiDist FBP, mostra tanc

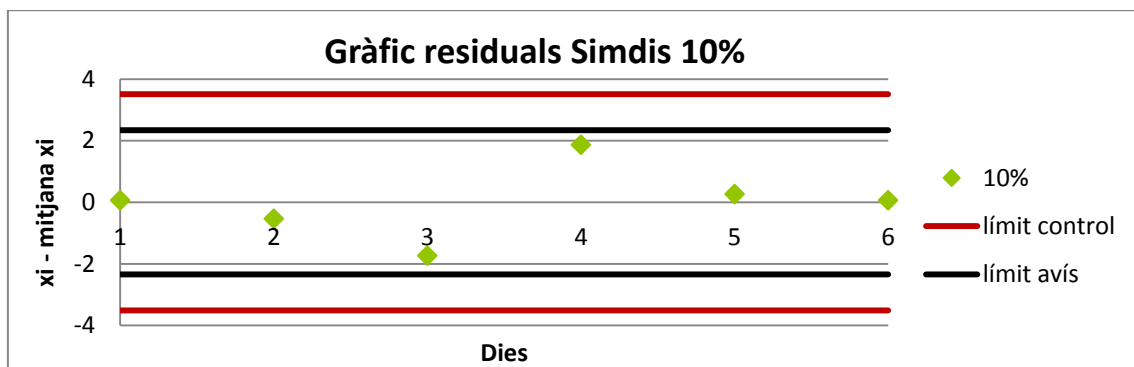


Figura 13. Gràfic residuals Simdis 10% volum destil·lat, mostra tanc

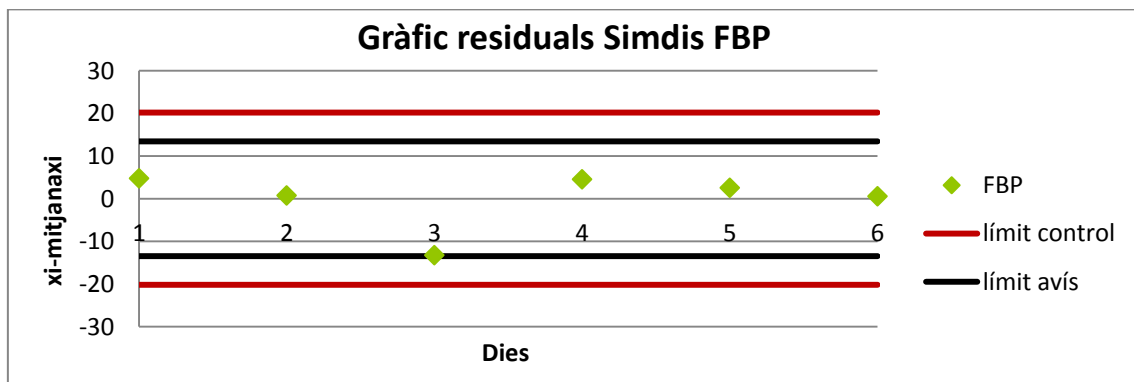


Figura 14. Gràfic residuals Simdis FBP, mostra tanc

S'observa que alguns valors es troben sobre del límit d'avís (marcat en negre als gràfics de residuals) i es decideix utilitzar un Test de Grubbs (equació 4) per a la detecció d'*outliers*. Així doncs, s'analitzen els valors extrems, el més gran i el més petit del conjunt de valors. A continuació es troba un exemple de càlcul per a OptiDist 10%, es procedeix de la mateixa manera amb tots els conjunts de valors:

Valor més petit:

$$G_{cal} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} = \frac{|163,5 - 165,5|}{1,19} = 1,678; G_{tab(n=6)} = 1,822 \rightarrow G_{cal} < G_{tab} \text{ no és outlier (11)}$$

5. Resultats i discussió

Valor més gran:

$$G_{cal} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} = \frac{|167,0 - 165,5|}{1,19} = 1,259; G_{tab(n=6)} = 1,822 \rightarrow G_{cal} < G_{tab} \text{ no és outlier (12)}$$

En la taula 6 es mostra un resum dels resultats. D'aquesta manera, s'observa que els valors més petits en el FBP (corresponen al dia 3) en ambdós destil·lacions és un *outlier* i per tant, s'elimina del conjunt de dades.

Taula 6. Resultats outliers estudi comparatiu tancs

	V destil·lat	Mitjana	Desviació	Valor més petit	G _{cal}	Valor més gran	G _{cal}	G _{tab} ²⁰
OptiDist	10%	165,50	1,19	163,5	1,678	167,0	1,259	1,822
Simdis	10%	166,13	1,17	164,4	1,481	168,0	1,594	1,822
OptiDist	FBP	248,38	7,19	234,7	1,903	254,1	0,795	1,822
Simdis	FBP	250,63	6,73	237,4	1,967	255,4	0,709	1,822

• Tests estadístics

Primerament, es comprova si les variàncies difereixen significativament mitjançant un test *F*. Es mostra un exemple de càlcul per al 10% i es procedeix de la mateixa manera amb el FBP.

S'utilitza l'equació 1 per al càlcul del test *F*. F_{tab}^{9b} es té en compte un valor crític tabulat per a un contrast de dues cues amb 5 graus de llibertat al numerador i al denominador (n_1-1 i n_2-2) i un nivell de confiança del 95%^{xii}:

$$F_{cal} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{1,19^2}{1,17^2} = 1,04; F_{tab} = 7,146 \quad (13)$$

$F_{cal} < F_{tab}$ no hi ha diferències significatives entre les dues desviacions

A partir d'aquest resultat, es comparen les mitjanes dels dos mètodes mitjançant un test *t* (equació 2). t_{tab}^{9c} es té en compte un valor crític tabulat amb 10 graus de llibertat (n_1+n_2-2) i un nivell de confiança del 95%^{xiii}:

$$s_p^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{(6 - 1) \cdot 1,19^2 + (6 - 1) \cdot 1,17^2}{6 + 6 - 2} = 1,4 \quad (14)$$

$$t_{cal} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_p^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} = \frac{|165,5 - 166,13|}{\sqrt{1,4 \cdot \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{6}\right)}} = 0,929; t_{tab} = 2,23 \quad (15)$$

$t_{cal} < t_{tab}$ no hi ha diferències significatives entre les dues mitjanes, els mètodes són comparables

En la taula 7 es mostra el resultat per al 10% i el FBP:

^{xii} Com que en el FBP s'ha trobat un *outlier* en el conjunt de dades, el grau de llibertat es veuria reduït en una unitat.

^{xiii} Com que en el FBP s'ha trobat un *outlier* en el conjunt de dades, el grau de llibertat es veuria reduït en dos unitats.

5. Resultats i discussió

Taula 7. Resultats tests estadístics FBP, tancs

V destil·lat	F _{cal}	F _{tab} ^{9b}	t _{cal}	t _{tab} ^{9c}
10%	1,036	7,146	0,929	2,23
FBP	2,114	9,605	1,366	2,31

Com es pot observar, $t_{cal} < t_{tab}$ per tant no hi ha diferències significatives entre les dues mitjanes i els mètodes són comparables.

5.2.2. Querosè dessulfurat

Durant sis dies s'han analitzat diferents mostres intermèdies de querosè, en la taula 8 es recullen les dades de destil·lació atmosfèrica i en la taula 9 les de destil·lació simulada obtingudes. En aquest cas, la destil·lació atmosfèrica es realitza mitjançant microdestil·lador.

Els càlculs realitzats són els mateixos que en l'apartat anterior, per tant, només es mostraran i s'explicaran els resultats obtinguts.

Taula 8. Dades destil·lació atmosfèrica, querosè dessulfurat

MicroDist	09-feb	16-feb	28-mar	29-mar	30-mar	31-mar
Volum destil·lat (%)						
10	162,2	160,9	162,4	162,8	160,8	162,3
FBP	237,5	229,9	247,9	246,0	244,5	240,1

Taula 9. Dades destil·lació simulada, querosè dessulfurat

Simdis	09-feb	16-feb	28-mar	29-mar	30-mar	31-mar
Volum destil·lat (%)						
10	162,8	163,2	166,8	167,0	165,8	166,0
FBP	237,8	235,4	253,6	253,0	250,0	244,8

- Diferència de temperatura

Per obtenir el gràfic, es fa la diferència entre les dades de la Simdis menys les del microdestil·lador, finalment es calcula la mitjana de tots els resultats, en la figura 15 es mostra el resultat.

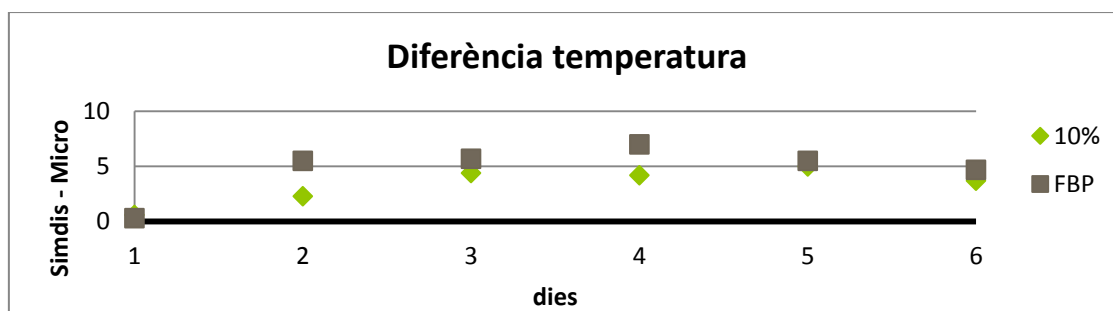


Figura 15. Diferència Simdis-microdestil·lador, querosè dessulfurat

S'obté una diferència mitjana de 3,37 °C en el 10% i 4,78 °C en el FBP, de manera que els resultats obtinguts per la Simdis mostren una tendència a tenir un major punt d'ebullició que en el microdestil·lador.

5. Resultats i discussió

• Outliers

En les figures 16, 17, 18 i 19 es mostren els gràfics de residuals per ambdós destil·lacions en el 10% i en FBP.

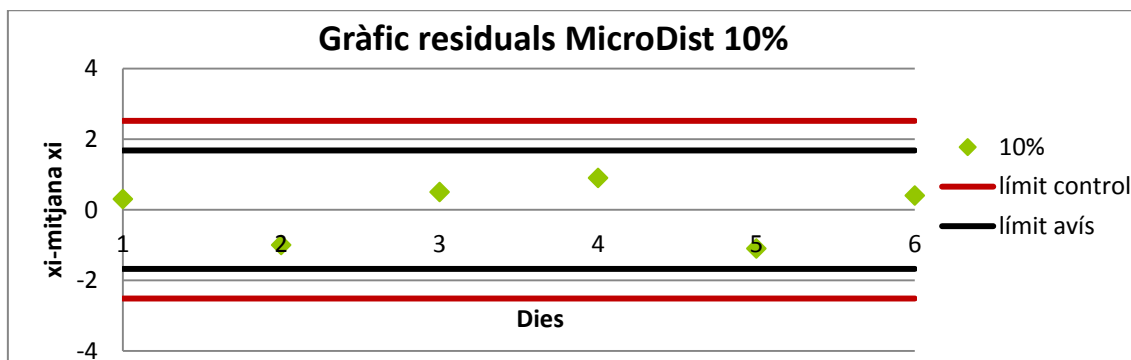


Figura 16. Gràfic residuals microdestil·lador 10%, mostra querosè dessulfurat

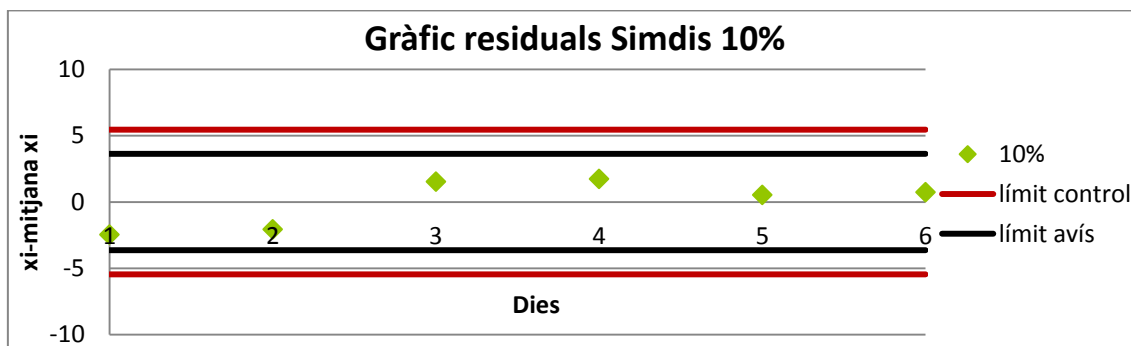


Figura 17. Gràfic residuals destil·lació simulada 10%, mostra querosè dessulfurat

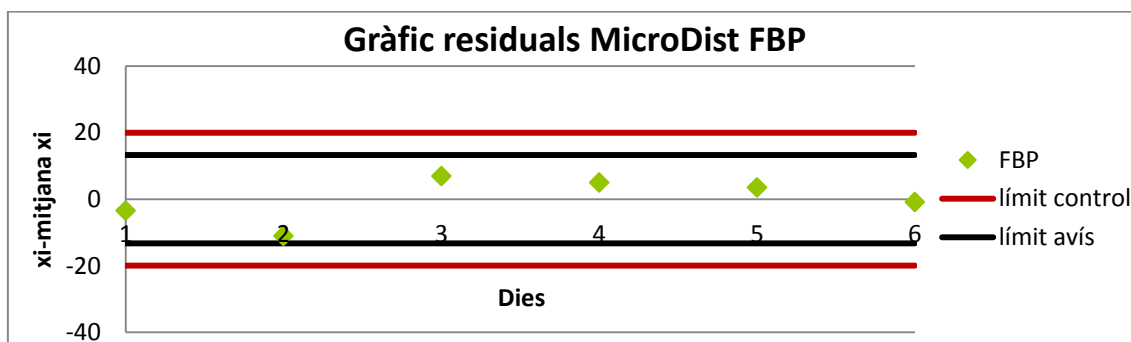


Figura 18. Gràfic residuals microdestil·lador FBP, mostra querosè dessulfurat

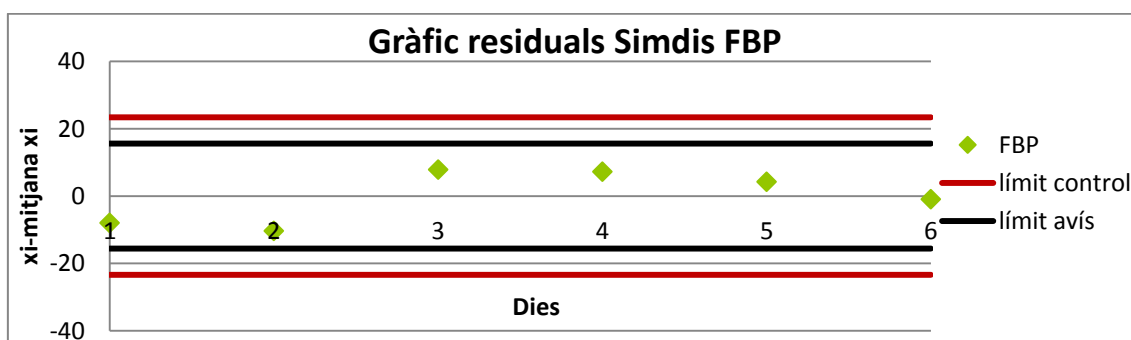


Figura 19. Gràfic residuals destil·lació simulada FBP, mostra querosè dessulfurat

5. Resultats i discussió

S'observa en els diferents gràfics que les mostres es troben entre els límits d'avís per tant, no s'espera cap *outlier*. A continuació es mostra la taula 10 amb els resultats de càlculs de punts discrepants mitjançant un test de Grubbs i es comprova que no n'hi ha cap ja que $G_{cal} < G_{tab}$.

Taula 10. Resultats *outliers* estudi comparatiu, querosè dessulfurat

	V destil·lat	Mitjana	Desviació	Valor més petit	G_{cal}	Valor més gran	G_{cal}	G_{tab}^{20}
OptiDist	10%	161,90	0,84	160,8	1,311	162,8	1,073	1,822
Simdis	10%	165,27	1,82	162,8	1,356	167,0	0,953	1,822
OptiDist	FBP	240,98	6,65	229,9	1,667	247,9	1,040	1,822
Simdis	FBP	245,77	7,79	235,4	1,331	253,6	1,005	1,822

- **Tests estadístics**

A la taula 11 es mostren els resultats obtinguts d'aplicar un test F per comparació de variàncies i, posteriorment, un test t per comparar les mitjanes.

Taula 11. Resultats tests estadístics, querosè dessulfurat

V destil·lat	F_{cal}	F_{tab}^{9b}	t_{cal}	t_{tab}^{9c}
10%	4,697	7,146	4,118	2,23
FBP	1,372	7,146	1,144	2,23

Com es pot observar, en ambdós casos no hi ha diferències entre les variàncies.

Si tenim en compte el valor del **FBP**, $t_{cal} < t_{tab}$ per tant no hi ha diferències significatives entre les dues mitjanes i els mètodes són comparables. Per altra banda, el resultat del **10%** indica que $t_{cal} > t_{tab}$ per tant sí que hi ha diferències significatives entre mitjanes i no són comparables. Si es para atenció a la taula 10 als valors de les mostres, s'observa una diferència d'uns 3,5°C entre les mitjanes del 10%, la qual és significativa degut a la baixa variabilitat de la propietat del 10%. Com que la variabilitat en el FBP és elevada, no s'observa una diferència significativa entre mitjanes del FBP, encara que aquesta diferència sigui d'uns 5°C.

5.2.3. Querosè hidrocracker

Durant sis dies s'han analitzat mostres intermèdies de querosè, en la taula 12 es recullen les dades de destil·lació atmosfèrica i en la taula 13 les de destil·lació simulada obtingudes. En aquest cas, la destil·lació atmosfèrica es realitza mitjançant microdestil·lador.

Els càlculs realitzats són els mateixos que en l'apartat 5.2.1. *Tancs*, per tant, només es mostraran i s'explicaran els resultats obtinguts.

Taula 12. Dades destil·lació atmosfèrica, querosè hidrocracker

MicroDist	29-mar	31-mar	03-abr	05-abr	07-abr	10-abr
Volum destil·lat (%)						
10	168,6	166,1	168,8	168,9	166,1	172,3
FBP	269,7	273,5	286,4	281,6	273,7	287,4

Taula 13. Dades destil·lació simulada, querosè hidrocracker

Simdis	29-mar	31-mar	03-abr	05-abr	07-abr	10-abr
Volum destil·lat (%)						
10	170,4	165,6	168,4	168,6	165,6	173,8
FBP	274,8	277,0	290,2	286,0	278,4	293,0

5. Resultats i discussió

• Diferència de temperatura

Per obtenir el gràfic, es fa la diferència entre les dades de la Simdis menys les del microdestil·lador, finalment es calcula la mitjana de tots els resultats, en la figura 20 es mostra el resultat.

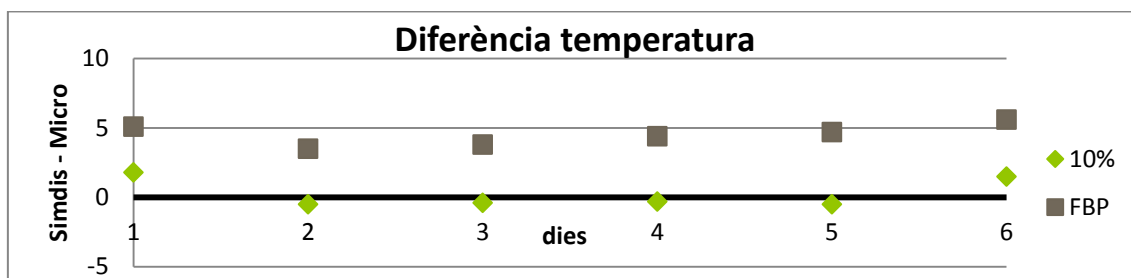


Figura 20. Diferència Simdis-Microdestil·lador, querosè hidrocracker

S'obté una diferència mitjana de 0,27°C en el 10% i 4,52 °C en el FBP, de manera que **els resultats obtinguts per la Simdis mostren una tendència a tenir un major punt d'ebullició que en el microdestil·lador.**

Tal i com s'observa en la comparació de les tres mostres, el FBP presenta una diferència de temperatures major que el 10% això és degut a què l'error en el FBP i IBP és major que en els punts intermedis.

• Outliers

En les figures 21, 22, 23 i 24 es mostren els gràfics de residuals per ambdós destil·lacions en el 10% i en FBP.

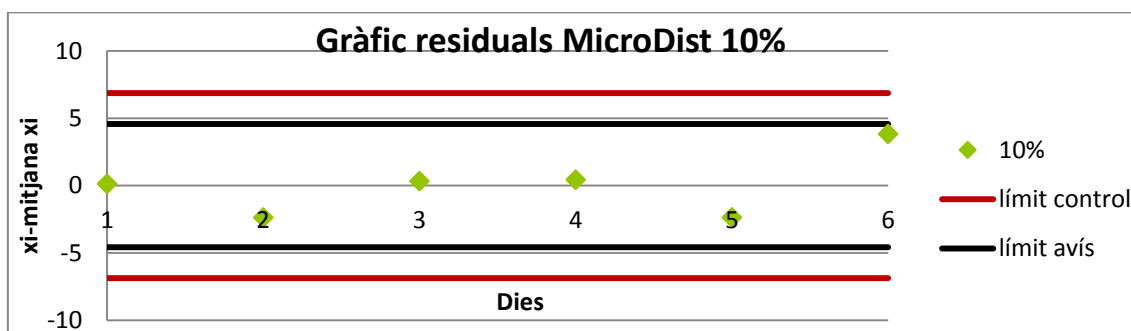


Figura 21. Gràfic residuals microdestil·lador 10%, querosè hidrocracker

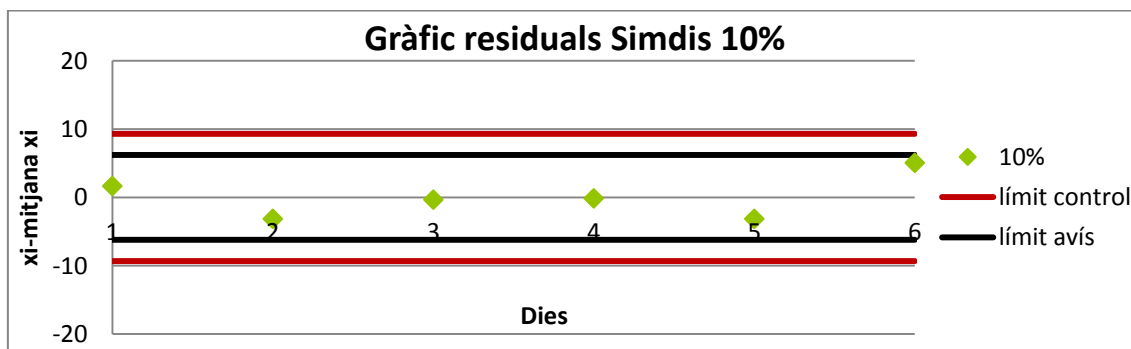


Figura 22. Gràfic de residuals destil·lació simulada 10%, querosè hidrocracker

5. Resultats i discussió

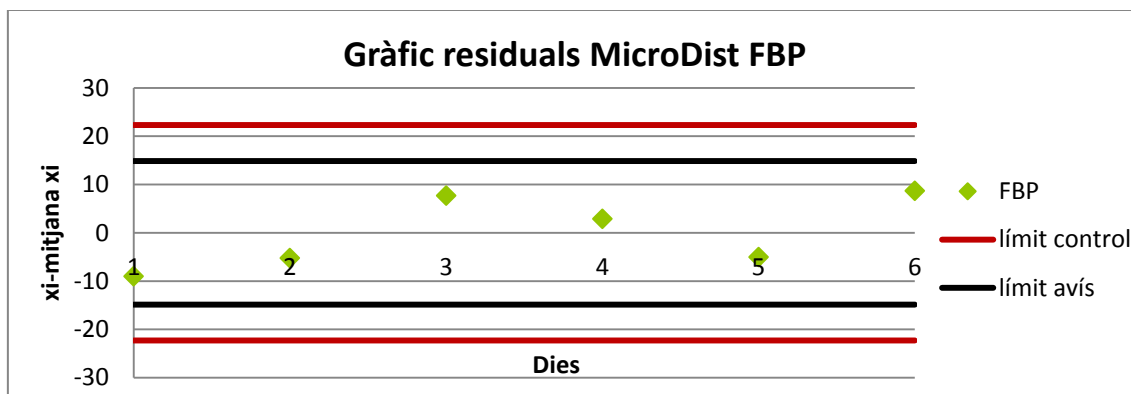


Figura 23. Gràfic de residuals microdestil·lador FBP, querosè hidrocracker

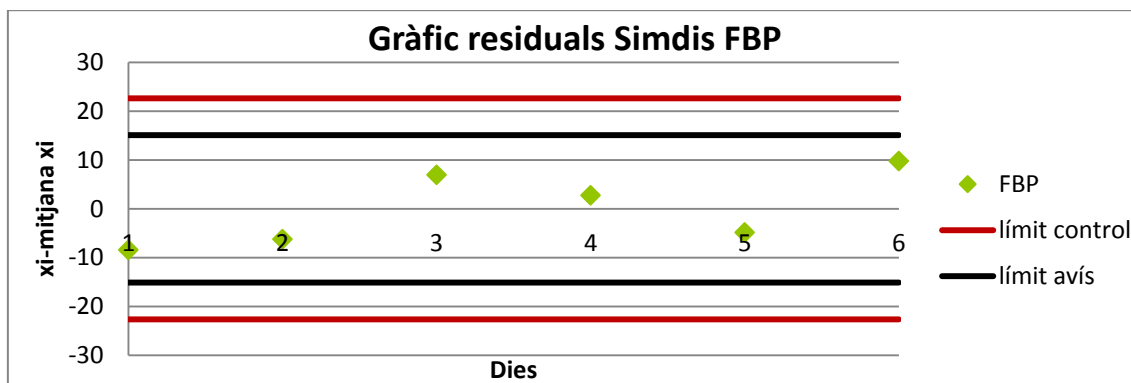


Figura 24. Gràfic de residuals destil·lació simulada FBP, querosè hidrocracker

S'observa en els diferents gràfics que les mostres es troben entre els límits d'avís per tant, no s'espera cap *outlier*. A continuació es mostra la taula 14 amb els resultats de càlculs de punts discrepants mitjançant un test de Grubbs i es comprova que no n'hi ha cap ja que $G_{cal} < G_{tab}$.

Taula 14. Resultats *outliers* estudi comparació, querosè hidrocracker

	V destil·lat	Mitjana	Desviació	Valor més petit	G_{cal}	Valor més gran	G_{cal}	G_{tab}^{20}
OptiDist	10%	168,5	2,29	166,1	1,034	172,3	1,674	1,822
Simdis	10%	168,7	3,11	165,6	1,009	173,8	1,632	1,822
OptiDist	FBP	278,7	7,43	269,7	1,213	287,4	1,168	1,822
Simdis	FBP	283,2	7,55	274,8	1,117	293,0	1,294	1,822

• Tests estadístics

A la taula 15 es mostren els resultats obtinguts d'aplicar un test F per comparació de variàncies i, posteriorment, un test t per comparar les mitjanes.

Taula 15. Resultats tests estadístics, querosè hidrocracker

V destil·lat	F_{cal}	F_{tab}^{9b}	t_{cal}	t_{tab}^{9c}
10%	1,839	7,146	0,169	2,23
FBP	1,031	7,146	1,044	2,23

Com es pot observar, en ambdós casos no hi ha diferències entre les variàncies. Si tenim en compte el valor del test t , $t_{cal} < t_{tab}$ per tant no hi ha diferències significatives entre les dues mitjanes i els mètodes són comparables.

5. Resultats i discussió

5.3. Estudi de precisió

A continuació es mostren els resultats de l'estudi de precisió realitzat pels tres analitzadors. S'ha analitzat durant 10 dies (11 en destil·lador automàtic) dues rèpliques d'una mostra del tanc a cada analitzador. Es recullen els percentatges en massa o volum destil·lat, es calculen els límits de repetibilitat i reproductibilitat que es comparen amb la norma per comprovar la precisió dels equips.

5.3.1. Estudi de precisió Simdis

S'estudiaran els resultats en percentatge en volum per a la comparació amb les normes ASTM D86 i D7345 i UNE-EN ISO 3924 i en percentatge en massa per a la norma UNE-EN ISO 3924.

La comparació usant els dos percentatges en la norma UNE-EN ISO 3924 és possible ja que com indica la norma: "es pot assumir, basant-se en la distinció no significativa del mètode, que la reproductibilitat de les dades cromatogràfiques convertides a la norma ISO 3205 (equivalent a ASTM D86) és igual a la reproductibilitat de les dades obtingudes mitjançant cromatografia de gasos". És a dir que es poden assimilar els límits del percentatge en massa a percentatge en volum.⁸

5.3.1.1. Percentatge en Volum

A la taula 16 es mostren les dades de destil·lació simulada de la temperatura d'ebullició en percentatge en volum destil·lat.

Taula 16. Dades estudi precisió %V destil·lació simulada

Simdis	27-feb		28-feb		01-mar		02-mar		03-mar		06-mar		07-mar		08-mar		09-mar		10-mar	
Volum destil·lat (%)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	164,6	164,6	164,8	165	165,2	165,2	165	165	165,4	165,4	165,4	165,2	165,2	165,2	165,2	165,4	165,4	165,4	165,6	164,8
FBP	237,4	237,2	237,4	237,6	237,8	237,8	237,6	237,6	238	238	238	237,8	237,8	237,8	237,8	237,8	238	238	238,2	237,6

• Outliers

Per a la visualització de punts discrepants es segueix el mateix criteri que en la comparació de mètodes: s'utilitza un gràfic de residuals per a cada tipus de destil·lació. S'estableixen els límits de control en $\pm 3s$ i els d'avís en $\pm 2s$ on s és la desviació estàndard. En la figura 25 i 26 es mostren els gràfics de residuals en el 10% i en FBP. Posteriorment, s'aplica un test de Grubbs tal i com recomana la normativa ISO 5725-2:1994¹³ s'apliquen els mateixos càlculs que en l'apartat anterior 5.2. *Estudi de precisió*; equacions 11 i 12.

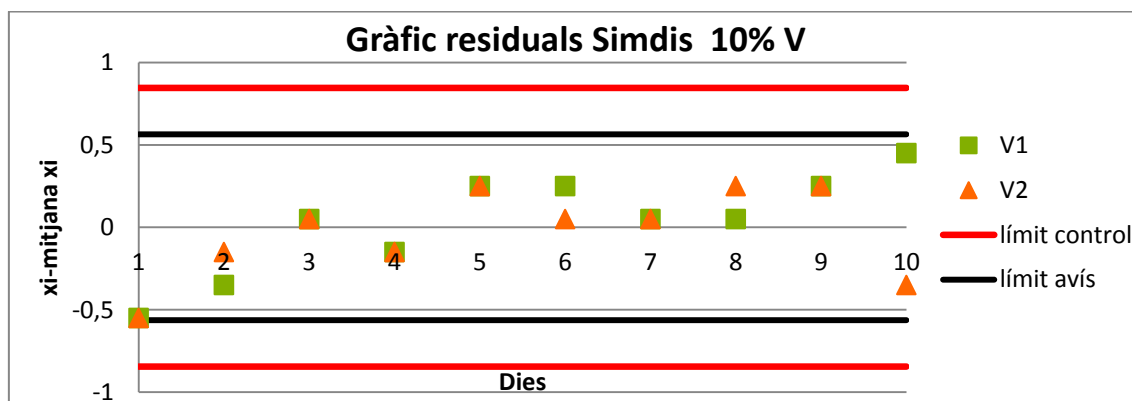


Figura 25. Gràfic residuals destil·lació simulada 10% en volum

5. Resultats i discussió

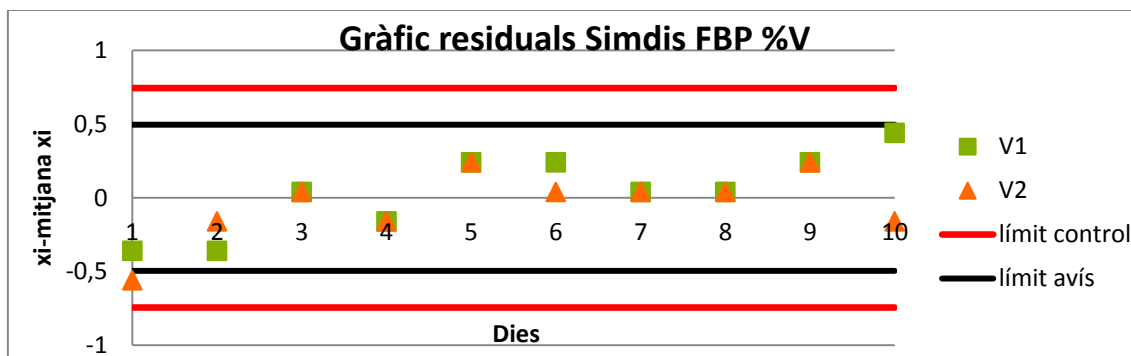


Figura 26. Gràfic residuals destil·lació simulada FBP en percentatge en volum

S'observa que alguns valors es troben sobre del límit d'avís i es realitza a continuació un test de Grubbs (equació 4) per a la detecció d'*outliers*. A la taula 17 es troben els resultats i es comprova que no n'hi ha cap ja que $G_{cal} < G_{tab}$ en tots els casos.

Taula 17. Resultats *outliers* estudi precisió Simdis %V

V destil·lat	Mitjana	Desviació	Valor més petit	G_{cal}	Valor més gran	G_{cal}	G_{tab}^{20}
10%	165,2	0,28	164,6	1,951	165,6	1,596	2,557
FBP	237,8	0,25	237,2	2,259	238,2	1,775	2,557

- Anàlisi de la variància (ANOVA)

Els resultats de l'anàlisi de variància es presenten en la taula 18 i 19 que sorgeixen de l'aplicació de les fórmules presents en l'apartat 3.3.3. *Anàlisi de variància (ANOVA); taula 2.*

Taula 18. ANOVA 10% V Simdis

Font variància	Suma quadrats	Graus llibertat	Quadrat mitjà
Entre grups	1,13	9	0,126
Dins grups	0,38	10	0,038
Total	1,51	19	0,079

Taula 19. ANOVA FBP %V Simdis

Font variància	Suma quadrats	Graus llibertat	Quadrat mitjà
Entre grups	0,928	9	0,103
Dins grups	0,240	10	0,024
Total	1,168	19	0,062

- Repetibilitat, reproductibilitat i límits

Per calcular aquests paràmetres s'utilitzen les equacions 5 i 6. A continuació es mostra el càlcul per al 10% en volum:

$$r = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{0,038} = 0,55 ; R = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{0,079} = 0,80 \quad (16)$$

A la taula 20 es troben els resultats per al 10% i FBP:

Taula 20. Límits repetibilitat i reproductibilitat Simdis 10% i FBP %V en °C

Límits en °C	10%	FBP
Repetibilitat	0,55	0,44
Reproductibilitat	0,80	0,70

5. Resultats i discussió

Aquests resultats, es comparen amb les normes ASTM D86 i D7345 per comprovar si els resultats en destil·lació simulada milloren els de l'atmosfèrica i amb la UNE-EN ISO 3924 per comprovar que el mètode sigui precís. Aquestes normes, dictaminen que el querosè pertany al anomenat grup 4, combustibles que comencen a destil·lar a temperatures superiors als 100 °C. A la taula 21 es poden trobar dits valors:^{5,6,8}

Taula 21. Valors límits repetibilitat i reproductibilitat de les diferents normes en %V en °C

Límits ASTM D86	10 %	FBP
Repetibilitat	0,009X	2,2
Reproductibilitat	0,022X	7,1
Límits ASTM D7345	10 %	FBP
Repetibilitat	0,00954X	3,93
Reproductibilitat	0,0177X	7,7
Límits UNE-EN ISO 3924	10 %	FBP
Repetibilitat	0,8	3,2
Reproductibilitat	0,015(X+100)	11,8

On X correspon a la mitjana de les mesures realitzades, en aquest cas, en el 10% V pren el valor de 165,2 °C.

Seguidament, en la taula 22 es comparen els valors obtinguts amb els de la norma i es comprova que, en tots els casos, **es compleix l'equació 7: $r \leq r_{norma}$ i $R \leq R_{norma}$** . Per aquest motiu es pot dir que la precisió obtinguda en destil·lació simulada és lleugerament millor en el cas del 10% i molt millor en el cas del FBP que l'esperada segons les normes de la destil·lació atmosfèrica (ASTM D86 i D7345) i que, a més a més, la destil·lació simulada expressada en percentatge en volum compleix la precisió de la norma UNE-EN ISO 3924.

Taula 22. Comparació Simdis %V amb ASTM D86 i D7345 i UNE-EN ISO 3924 en °C

	10% Simdis	10 % ASTM D86	FBP Simdis	FBP ASTM D86
Repetibilitat	0,55	1,49	0,44	2,2
Reproductibilitat	0,80	3,63	0,70	7,1
	10% Simdis	10 % ASTM D7345	FBP Simdis	FBP ASTM D7345
Repetibilitat	0,55	1,56	0,44	3,93
Reproductibilitat	0,80	2,92	0,70	7,7
	10% Simdis	10 % UNE-EN ISO 3924	FBP Simdis	FBP UNE-EN ISO 3924
Repetibilitat	0,55	0,80	0,44	3,2
Reproductibilitat	0,80	3,98	0,70	11,8

5.3.1.2. Percentatge en massa

A la taula 23 es mostren les dades de destil·lació simulada de la temperatura d'ebullició en percentatge en massa destil·lada.

Taula 23. Dades estudi precisió %M destil·lació simulada

Simdis	27-feb		28-feb		01-mar		02-mar		03-mar		06-mar		07-mar		08-mar		09-mar		10-mar	
Massa destil·lada (%)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	147,2	147,2	147,4	147,6	147,8	147,8	147,8	147,6	148	148,2	148	148	148	148	148	148	148	148,2	148,4	147,6
FBP	269,8	269,2	269,8	270,4	270	270,8	270,2	269,8	270,8	270,6	270,8	270,4	270,8	270,2	270,2	270,2	270,8	270,4	270,8	269,8

5. Resultats i discussió

• Outliers

En la figura 27 i 28 es mostren els gràfics de residuals en el 10% i en FBP.

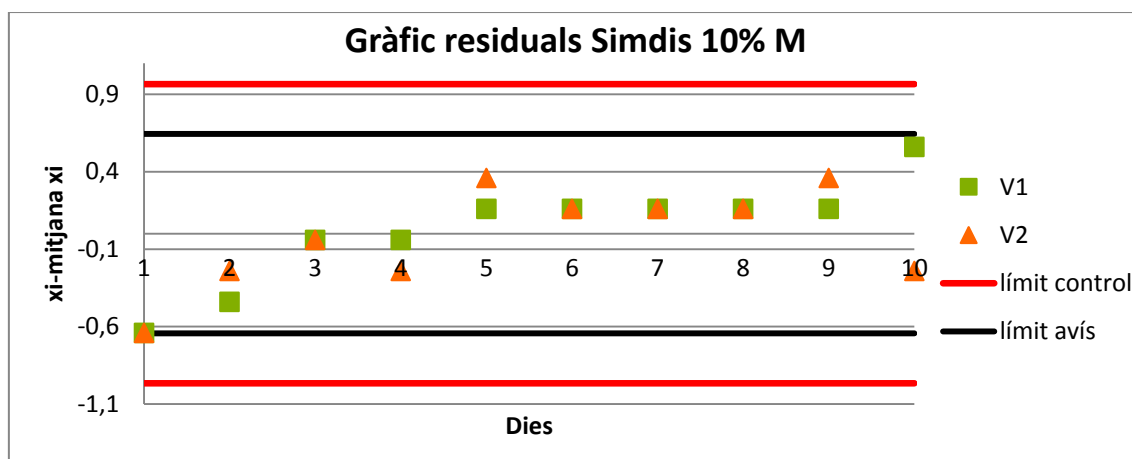


Figura 27. Gràfic residuals 10% M destil·lació simulada

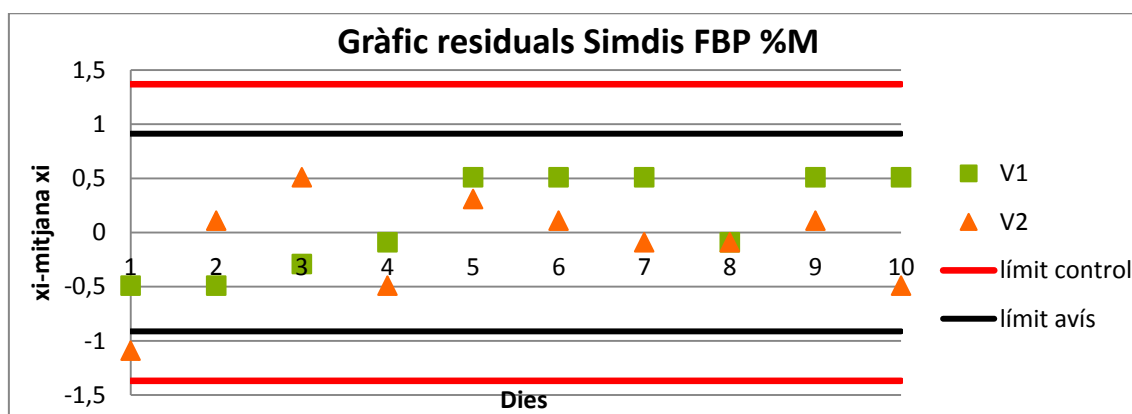


Figura 28. Gràfic residuals FBP %M destil·lació simulada

S'observa que hi ha punts presents entre els límits d'avís i control. Seguidament es mostra la taula 24 amb els resultats de càlculs de punts discrepants mitjançant un test de Grubbs i es comprova que no n'hi ha cap ja que $G_{cal} < G_{tab}$.

Taula 24. Resultats outliers estudi precisió Simdis %M

M destil·lat	Mitjana	Desviació	Valor més petit	G_{cal}	Valor més gran	G_{cal}	G_{tab}^{20}
10%	147,8	0,32	147,2	1,989	148,4	1,740	2,557
FBP	270,3	0,46	269,2	2,388	270,8	1,117	2,557

• Anàlisi de la variància (ANOVA)

Els resultats de l'anàlisi de variància es presenten en les taules 25 i 16.

Taula 25. ANOVA 10% M Simdis

Font variància	Suma quadrats	Graus llibertat	Quadrat mitjà
Entre grups	1,57	9	0,174
Dins grups	0,40	10	0,040
Total	1,97	19	0,104

5. Resultats i discussió

Taula 26. ANOVA FBP %M Simdis

Font variància	Suma quadrats	Graus llibertat	Quadrat mitjà
Entre grups	2,34	9	0,260
Dins grups	1,62	10	0,162
Total	3,96	19	0,208

A la taula 27, es comparen els valors límits de repetibilitat i reproductibilitat obtinguts amb els de la norma UNE-EN ISO 3924; es segueix la *taula 21* on X correspon a la mitjana de les mesures realitzades, en aquest cas, en el 10% M pren el valor de 147,84 °C.

Es comprova que en ambdós casos es compleix l'equació 7: $r \leq r_{norma}$ i $R \leq R_{norma}$. Per aquest motiu es pot dir que la destil·lació simulada expressada en percentatge en massa compleix la precisió de la norma UNE-EN ISO 3924.

Taula 27. Comparació Simdis %M amb UNE-EN ISO 3924

	10% Simdis	10 % UNE-EN ISO 3924	FBP Simdis	FBP UNE-EN ISO 3924
Repetibilitat	0,57	0,80	1,14	3,2
Reproductibilitat	0,91	3,72	1,29	11,8

5.3.2. Estudi de precisió OptiDist

S'estudiaran els resultats en percentatge en volum per a la comparació amb la norma ASTM D86. A la taula 28 es troben les dades de destil·lació atmosfèrica de la temperatura d'ebullició en percentatge en volum destil·lada, es recullen un total de dues rèpliques durant 11 dies.

Taula 28. Dades estudi de precisió %V destil·lació atmosfèrica, OptiDist

OptiDist	27-feb		28-feb		01-mar		02-mar		03-mar		05-mar		06-mar		07-mar		08-mar		09-mar		10-mar	
Volum destil·lat (%)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	163,5	163,5	163,1	163,4	163,5	163	162,9	163,4	163,6	163,3	163,7	163,8	163,4	163,8	163,1	163,3	163,1	163,3	163,1	163,3	163,4	163,6
FBP	236,7	236,8	236,1	236	236	236	235,9	235,7	236,7	237	236,6	236,6	237,1	237,5	236,6	236,6	236,6	236,6	236,6	236,6	236,3	236,3

- **Outliers**

En la figura 29 i 30 es mostren els gràfics de residuals en el 10% i en FBP.

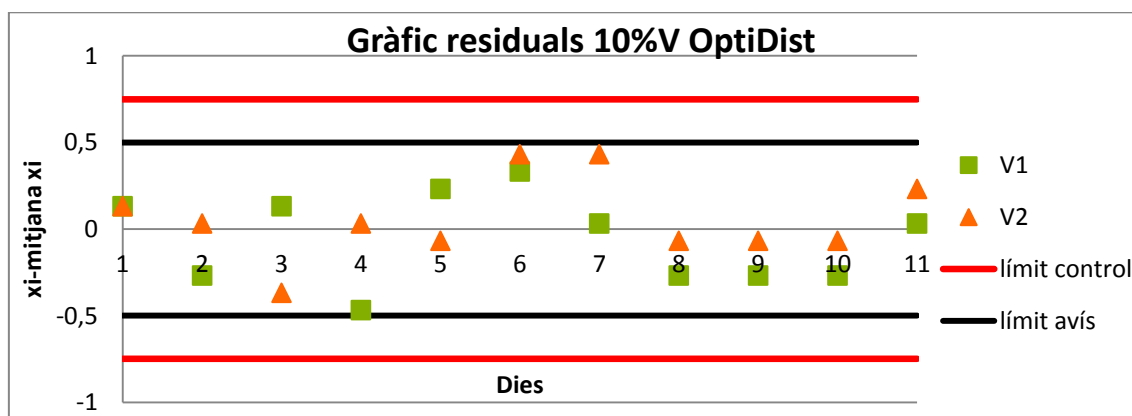


Figura 29. Gràfic residuals 10% V destil·lació atmosfèrica OptiDist

5. Resultats i discussió

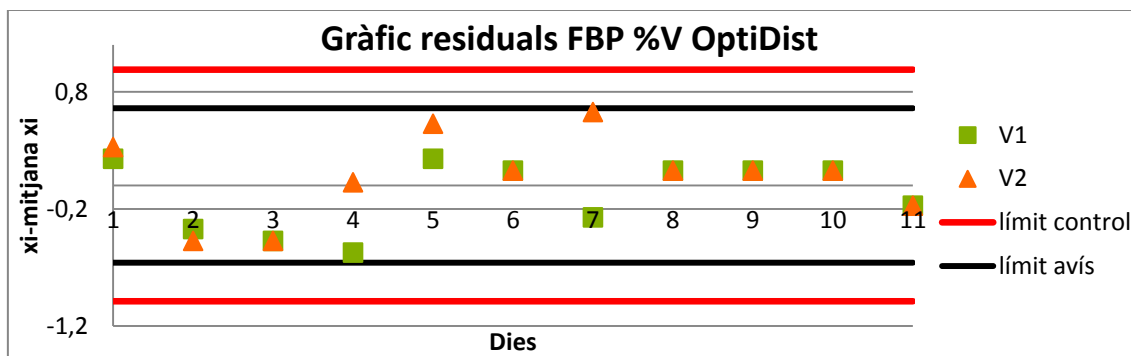


Figura 30. Gràfic residuals FBP %V destil·lació atmosfèrica OptiDist

S'observa que hi ha punts presents sobre dels límits d'avís. Seguidament es mostra la taula 29 amb els resultats de càlculs de punts discrepants mitjançant un test de Grubbs i es comprova que no n'hi ha cap ja que $G_{cal} < G_{tab}$.

Taula 29. Resultats *outliers* estudi precisió OptiDist %V

V destil·lat	Mitjana	Desviació	Valor més petit	G_{cal}	Valor més gran	G_{cal}	G_{tab}^{20}
10%	163,4	0,25	162,9	1,876	163,8	1,730	2,603
FBP	236,5	0,33	235,9	1,737	237,1	1,902	2,603

- Anàlisi de la variància (ANOVA)

Els resultats de l'anàlisi de variància es presenten en les taules 30 i 31.

Taula 30. ANOVA 10% V OptiDist

Font variància	Suma quadrats	Graus llibertat	Quadrat mitjà
Entre grups	0,80	10	0,080
Dins grups	0,51	11	0,046
Total	1,31	21	0,062

Taula 31. ANOVA FBP %V OptiDist

Font variància	Suma quadrats	Graus llibertat	Quadrat mitjà
Entre grups	1,64	10	0,164
Dins grups	0,64	11	0,058
Total	2,28	21	0,109

A la taula 32, es comparen els valors límits de repetibilitat i reproductibilitat obtinguts amb els de la norma ASTM D86; es segueix la taula 21 on X correspon a la mitjana de les mesures realitzades, en aquest cas, en el 10% V pren el valor de 163,4 °C.

Es comprova que en ambdós casos es compleix l'equació 7: $r \leq r_{norma}$ i $R \leq R_{norma}$. Per aquest motiu es pot dir que la destil·lació atmosfèrica OptiDist compleix la precisió de la norma ASTM D86.

Taula 32. Comparació OptiDist %V amb ASTM D86

	10% OptiDist	10 % ASTM D86	FBP OptiDist	FBP ASTM D86
Repetibilitat	0,67	1,47	0,68	2,2
Reproductibilitat	0,71	3,59	0,93	7,1

5. Resultats i discussió

Si es comparen els valors de precisió obtinguts per la destil·lació simulada de la taula 22 amb els valors de precisió obtinguts per l'atmosfèrica de la taula 32, es pot observar que són del mateix ordre.

5.3.3. Estudi precisió Microdestil·lador

S'estudiaran els resultats en percentatge en volum per a la comparació amb la norma ASTM D7345. A la taula 33 es troben les dades de destil·lació atmosfèrica de la temperatura d'ebullició en percentatge en volum destil·lada, es recullen un total de dues rèpliques durant 11 dies.

Taula 33. Dades estudi precisió %V destil·lació atmosfèrica, microdestil·lador

Micro	27-feb		28-feb		01-mar		02-mar		03-mar		05-feb		06-mar		07-mar		08-mar		09-mar		10-mar	
Volum destil·lat (%)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	161,9	162,6	162	162,3	162,1	162,1	162,4	162,3	162,7	161,8	162,4	162	161,2	161,5	161,6	161,4	161,6	161,4	159,6	160,1	162,8	162,1
FBP	236,3	237,9	235,9	235,8	236,7	236,7	236	236,5	235,6	235,3	235,8	236,6	236,6	237,3	236,9	237,6	236,9	237,6	234,2	232,6	236,6	236,4

• Outliers

En la figura 31 i 32 es mostren els gràfics de residuals en el 10% i en FBP.

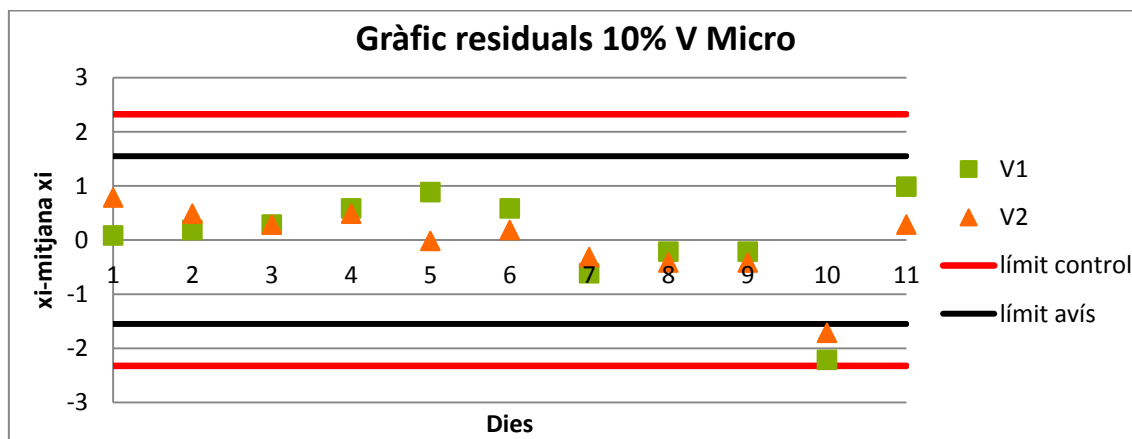


Figura 31. Gràfic residuals 10% V destil·lació atmosfèrica, microdestil·lador

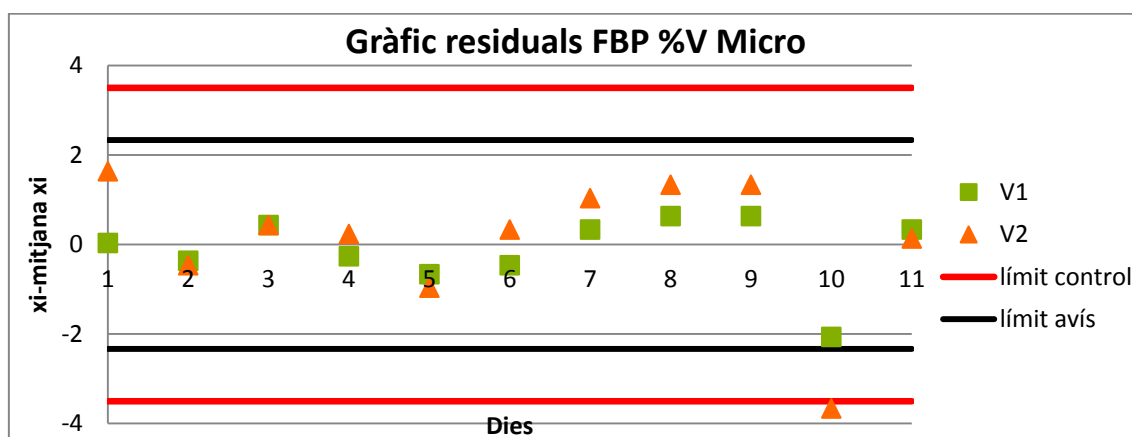


Figura 32. Gràfic residuals FBP %V destil·lació atmosfèrica, microdestil·lador

S'observa que hi ha punts presents sobre dels límits de control, probablement es tractin d'outliers. Es mostra la taula 34 amb els resultats dels càlculs de punts discrepants mitjançant

5. Resultats i discussió

un test de Grubbs i es comprova que n'hi ha 2 (correspon al dia 10) ja que $G_{cal} > G_{tab}$ i per tant s'eliminen del conjunt de dades.

Taula 34. Resultats outliers estudi precisió microdestil·lador %V

V destil·lat	Mitjana	Desviació	Valor més petit	G_{cal}	Valor més gran	G_{cal}	G_{tab}^{20}
10%	161,8	0,77	159,6	2,857	162,8	1,273	2,603
FBP	236,3	1,17	232,6	3,138	237,9	1,402	2,603

- Anàlisi de la variància (ANOVA)

Els resultats de l'anàlisi de variància es presenten en les taules 35 i 36.

Taula 35. ANOVA 10%V Microdestil·lador

Font variància	Suma quadrats	Graus llibertat	Quadrat mitjà
Entre grups	2,89	9	0,321
Dins grups	1,11	10	0,111
Total	4,00	19	0,210

Taula 36. ANOVA FBP %V Microdestil·lador

Font variància	Suma quadrats	Graus llibertat	Quadrat mitjà
Entre grups	6,76	9	0,751
Dins grups	2,53	10	0,253
Total	9,27	19	0,488

A la taula 37, es comparen els valors límits de repetibilitat i reproductibilitat obtinguts amb els de la norma ASTM D7345; es segueix la *taula 21* on X correspon a la mitjana de les mesures realitzades, en aquest cas, en el 10% V pren el valor de 162,0 °C i en FBP 236,6 °C.

Es comprova que en ambdós casos **es compleix l'equació 7: $r \leq r_{norma}$ i $R \leq R_{norma}$** . Per aquest motiu es pot dir que la destil·lació atmosfèrica per microdestil·lador és precisa per la norma ASTM D7345.

Taula 37. Comparació OptiDist %V amb ASTM D86

	10% Micro	10 % ASTM D7345	FBP Micro	FBP ASTM D7345
Repetibilitat	0,94	1,55	1,42	3,93
Reproductibilitat	1,30	2,87	1,98	7,7

Si es comparen els valors de precisió obtinguts per la destil·lació simulada de la taula 22, els de la destil·lació atmosfèrica (Optidist) de la taula 32 amb els del microdestil·lador de la taula 37, es pot observar que **la precisió del microdestil·lador és lleugerament pitjor que la de la destil·lació atmosfèrica (OptiDist) i la destil·lació simulada.**

5.4. Factor d'ajust

La modificació del factor d'ajust permet minimitzar les diferències significatives entre destil·lació atmosfèrica per OptiDist i destil·lació simulada, ja que com s'ha comentat anteriorment són les que estan correlacionades internament en el programari de la Simdis.

5. Resultats i discussió

Tot i que els valors d'interès són el 10% i el FBP el factor d'ajust s'ha de realitzar a tots els punts de la corba de destil·lació. Per això es realitza, en els dos casos, la mitjana de les dues rèpliques del dia (veure taula 38 i 39).

Taula 38. Mitjanes diàries destil·lació atmosfèrica OptiDist

OptiDist	27-feb	28-feb	01-mar	02-mar	03-mar	06-mar	07-mar	08-mar	09-mar	10-mar	Mitjana total
Volum destil·lat (%)	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	
IBP	149,5	147,9	148,3	147,7	149,4	150,3	149,6	149,6	149,0	148,5	149,0
5	160,8	161,1	160,6	160,7	161,0	161,0	160,4	160,4	160,4	161,0	160,7
10	163,5	163,3	163,3	163,2	163,5	163,6	163,2	163,2	163,2	163,5	163,3
15	165,8	165,6	165,5	165,6	166,0	165,9	165,7	165,7	165,7	165,5	165,7
20	168,4	168,1	168,3	168,2	168,5	168,3	168,3	168,5	168,4	168,0	168,3
30	171,4	171,7	171,3	171,2	171,4	171,9	171,4	171,4	171,4	171,7	171,5
40	175,5	175,5	175,6	175,4	175,5	176,2	175,6	175,6	175,6	175,6	175,6
50	180,3	180,1	180,1	180,1	180,3	180,7	180,4	180,3	180,4	180,1	180,3
60	185,7	185,6	185,4	185,4	185,5	185,9	185,7	185,7	185,7	185,4	185,6
70	192,2	192,0	191,8	192,0	192,2	192,4	192,2	192,1	192,1	191,8	192,1
80	200,6	200,3	200,3	200,2	200,5	200,9	200,6	200,4	200,6	200,2	200,4
85	205,9	205,5	205,5	205,5	205,9	206,2	205,9	206,0	205,8	205,7	205,8
90	212,6	212,2	211,9	212,1	212,2	212,8	212,4	212,4	212,4	212,1	212,3
95	221,6	221,6	221,6	221,4	221,4	222,3	221,8	221,8	222,0	221,4	221,7
FBP	236,8	236,1	236,0	235,8	236,9	237,3	236,6	236,6	236,6	236,3	236,5

Taula 39. Mitjanes diàries destil·lació simulada

Simdis	27-feb	28-feb	01-mar	02-mar	03-mar	06-mar	07-mar	08-mar	09-mar	10-mar	Mitjana total
Volum destil·lat (%)	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	mitjana	
IBP	150,2	150,5	150,7	150,6	151,0	151,0	151,0	151,0	151,2	151,0	150,8
5	162,0	162,3	162,6	162,5	162,9	162,8	162,8	162,9	163,0	162,8	162,7
10	164,6	164,9	165,2	165,0	165,4	165,3	165,2	165,3	165,4	165,2	165,2
15	166,6	166,9	167,2	167,0	167,4	167,3	167,2	167,3	167,5	167,3	167,2
20	169,5	169,7	170,0	169,8	170,2	170,1	170,0	170,2	170,3	170,1	170,0
30	172,1	172,4	172,6	172,6	172,8	172,7	172,6	172,8	172,9	172,7	172,6
40	176,1	176,4	176,6	176,5	176,8	176,7	176,6	176,8	176,8	176,7	176,6
50	181,4	181,7	181,9	181,8	182,2	182,0	182,0	182,1	182,2	182,0	181,9
60	186,5	186,8	187,0	186,9	187,2	187,1	187,0	187,2	187,2	187,1	187,0
70	192,8	193,1	193,4	193,2	193,6	193,4	193,4	193,5	193,6	193,4	193,3
80	202,0	202,3	202,4	202,4	202,7	202,6	202,6	202,6	202,8	202,6	202,5
85	207,3	207,7	207,8	207,7	208,1	208,0	207,9	208,0	208,0	207,9	207,8
90	213,2	213,5	213,6	213,6	213,9	213,8	213,8	213,8	214,0	213,7	213,7
95	221,8	222,0	222,2	222,2	222,5	222,4	222,4	222,4	222,4	222,3	222,3
FBP	237,3	237,5	237,8	237,6	238,0	237,9	237,8	237,8	238,0	237,9	237,8

S'obté el valor del factor d'ajust a introduir en Simdis amb la següent equació, es recullen els valors en la taula 40 :

$$factor\ ajust = \frac{\bar{x}_{destil \cdot laci\atmosf\grave{e}rica}}{\bar{x}_{destil \cdot laci\ simulada}} \quad (17)$$

Taula 40. Factors d'ajust Simdis

Factor d'ajust	27-feb	28-feb	01-mar	02-mar	03-mar	06-mar	07-mar	08-mar	09-mar	10-mar	Mitjana total
Volum destil·lat (%)											
IBP	0,9953	0,9824	0,9837	0,9804	0,9894	0,9954	0,9904	0,9904	0,9854	0,9831	0,9876
5	0,9926	0,9923	0,9874	0,9889	0,9880	0,9889	0,9853	0,9847	0,9840	0,9886	0,9881
10	0,9933	0,9900	0,9882	0,9888	0,9882	0,9897	0,9879	0,9873	0,9867	0,9897	0,9890
15	0,9952	0,9919	0,9898	0,9913	0,9913	0,9907	0,9901	0,9893	0,9889	0,9889	0,9910
20	0,9935	0,9903	0,9897	0,9906	0,9900	0,9891	0,9900	0,9897	0,9888	0,9874	0,9899
30	0,9959	0,9956	0,9925	0,9916	0,9919	0,9954	0,9930	0,9919	0,9913	0,9942	0,9933
40	0,9963	0,9949	0,9943	0,9935	0,9926	0,9969	0,9943	0,9929	0,9932	0,9935	0,9943
50	0,9937	0,9912	0,9901	0,9904	0,9893	0,9929	0,9909	0,9898	0,9901	0,9896	0,9908
60	0,9957	0,9933	0,9914	0,9917	0,9909	0,9936	0,9928	0,9920	0,9917	0,9909	0,9924
70	0,9966	0,9940	0,9917	0,9935	0,9928	0,9948	0,9935	0,9928	0,9920	0,9917	0,9934
80	0,9928	0,9901	0,9894	0,9891	0,9889	0,9914	0,9899	0,9889	0,9889	0,9882	0,9898
85	0,9930	0,9894	0,9889	0,9894	0,9892	0,9911	0,9904	0,9901	0,9892	0,9892	0,9900
90	0,9970	0,9937	0,9920	0,9927	0,9918	0,9951	0,9932	0,9935	0,9925	0,9925	0,9934
95	0,9991	0,9980	0,9971	0,9964	0,9948	0,9993	0,9973	0,9973	0,9982	0,9960	0,9973
FBP	0,9977	0,9939	0,9924	0,9924	0,9952	0,9975	0,9950	0,9950	0,9941	0,9933	0,9946

5. Resultats i discussió

S'observa que els factors d'ajust obtinguts tenen un valor molt proper a 1, com més similars siguin a la unitat, menor serà la diferència prèvia entre ambdós resultats. S'apliquen els factors a la destil·lació simulada seguint el procediment descrit en l'apartat 4.4.2. *Procediment* i es recalculen els punts d'ebullició de Simdis recollits en la taula 41.

Taula 41. Valors reajustats destil·lació simulada

Simdis	27-feb		28-feb		01-mar		02-mar		03-mar		06-mar		07-mar		08-mar		09-mar		10-mar	
Volum destil·lat (%)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
IBP	148,4	148,2	148,6	148,6	148,8	148,8	148,8	148,8	149,0	149,2	149,2	149,0	149,0	149,0	149,0	149,2	149,2	149,4	149,4	148,6
5	160,2	160,0	160,6	160,4	160,6	160,6	160,6	160,6	160,8	161,0	160,8	160,8	160,8	160,8	160,8	161,0	161,0	161,2	161,2	160,4
10	162,8	162,8	163,2	163,0	163,4	163,4	163,2	163,2	163,6	163,6	163,4	163,4	163,4	163,4	163,4	163,6	163,6	163,6	163,8	163,0
15	164,8	164,8	165,2	165,0	165,2	165,2	165,2	165,2	165,6	165,6	165,4	165,4	165,4	165,4	165,4	165,6	165,6	165,6	165,8	165,0
20	167,6	167,6	168,0	167,8	168,2	168,2	168,0	168,0	168,4	168,4	168,2	168,2	168,2	168,2	168,2	168,4	168,4	168,4	168,6	167,8
30	171,0	171,0	171,4	171,2	171,4	171,4	171,4	171,4	171,6	171,8	171,6	171,6	171,6	171,6	171,6	171,6	171,6	171,8	171,8	171,2
40	174,8	174,8	175,2	175,0	175,2	175,2	175,2	175,2	175,6	175,6	175,4	175,4	175,4	175,4	175,4	175,6	175,6	175,6	175,8	175,0
50	179,8	179,8	180,0	180,0	180,2	180,2	180,2	180,2	180,4	180,6	180,4	180,4	180,4	180,4	180,2	180,4	180,4	180,4	180,6	180,0
60	185,2	185,2	185,6	185,4	185,6	185,6	185,6	185,6	185,8	186,0	185,8	185,8	185,8	185,8	185,8	185,8	185,8	185,8	186,0	185,4
70	191,6	191,6	192,0	191,8	192,0	192,0	192,0	192,0	192,2	192,4	192,2	192,2	192,2	192,2	192,2	192,2	192,2	192,4	192,4	191,8
80	200,0	199,8	200,2	200,2	200,4	200,4	200,4	200,2	200,6	200,8	200,6	200,6	200,6	200,4	200,4	200,6	200,6	200,6	200,8	200,2
85	205,4	205,2	205,6	205,6	205,8	205,8	205,6	205,6	206,0	206,0	206,0	205,8	205,8	205,8	205,8	206,0	206,0	206,0	206,2	205,6
90	211,8	211,8	212,2	212,0	212,2	212,2	212,2	212,2	212,4	212,6	212,4	212,4	212,4	212,4	212,4	212,4	212,4	212,6	212,6	212,0
95	221,2	221,2	221,6	221,4	221,6	221,6	221,6	221,6	221,8	222,0	221,8	221,8	221,8	221,8	221,8	221,8	221,8	221,8	222,0	221,4
FBP	236,0	236,0	236,4	236,2	236,6	236,4	236,4	236,4	236,8	236,8	236,6	236,6	236,6	236,6	236,6	236,6	236,8	236,6	236,8	236,2

Si es comparen aquests resultats amb els de la taula 38, es poden observar que els valors dels punts d'ebullició entre els dos mètodes han disminuït. Aquestes diferències, centrades en els punts d'interès (10% i FBP) es recullen en la taula 42.

Taula 42. Diferències punts d'ebullició (°C) entre destil·lació atmosfèrica i simulada en 10% i FBP (Simdis – OptiDist)

Dia	10% Sense Factor	10% Amb Factor	FBP Sense Factor	FBP Amb Factor
1	1,1	-0,7	0,7	-0,7
1	1,1	-0,7	0,4	-0,8
2	1,7	0,1	1,3	0,3
2	1,6	-0,4	1,6	0,2
3	1,7	-0,1	1,8	0,6
3	2,2	0,4	1,8	0,4
4	2,1	0,3	1,7	0,5
4	1,6	-0,2	1,9	0,7
5	1,8	0	1,3	0,1
5	2,1	0,3	1,0	-0,2
6	2,0	0	0,9	-0,5
6	1,4	-0,4	0,3	-0,9
7	2,1	0,3	1,2	0,0
7	1,9	0,1	1,2	0,0
8	2,1	0,3	1,2	0,0
8	2,1	0,3	1,2	0,0
9	2,3	0,5	1,4	0,2
9	2,1	0,3	1,4	0,0
10	2,2	0,4	1,9	0,5
10	1,2	-0,6	1,3	-0,1
$\bar{x}$ total	1,82	0,01	1,28	0,02

5. Resultats i discussió

Els resultats indiquen que en aplicar el factor d'ajust hi ha una disminució notòria de les diferències entre les dues destil·lacions. Tot i així, aquest factor s'ha trobat analitzant una mateixa mostra d'un tanc, el pas següent és analitzar diferents mostres de tanc per veure si en variar el tipus de mostra el factor d'ajust es manté correcte.

En aquest cas, les mostres analitzades són les mateixes que per a l'apartat 5.2.1. *Tancs* els resultats inicials, sense factor d'ajust, es poden trobar en la taula 5. A la taula 43 es recullen les dades recalculades de la destil·lació simulada per als punts del 10% i FBP.

Taula 43. Valors reajustats destil·lació simulada tancs

Simdis	07-feb	10-feb	17-feb	27-mar	31-mar	03-abr
Volum destil·lat (%)						
10	164,4	163,8	162,6	166,2	164,6	164,4
FBP	254,0	250,0	236,0	253,8	251,8	250,0

A la taula 44 es recullen les diferències entre ambdós resultats:

Taula 44. Diferències punts d'ebullició (°C) entre destil·lació atmosfèrica i simulada en 10% i FBP, mostres tancs (Simdis – OptiDist)

Dia	10% Sense Factor	10% Amb Factor	FBP Sense Factor	FBP Amb Factor
1	0,1	-1,7	1,5	0,1
2	-0,2	-2,0	1,9	0,5
3	0,9	-0,9	2,7	1,3
4	1,0	-0,8	1,1	-0,3
5	0,7	-1,1	2,4	1,0
6	1,3	-0,5	3,9	2,7
$\bar{x}$ total	0,63	-1,17	2,25	0,88

Els resultats mostren que en el 10%V hi ha un augment de les diferències entre les dues destil·lacions, fent que el resultat de Simdis es trobi lleugerament per sota que el de OptiDist, per altra banda, en el FBP hi ha una disminució notòria de les diferències.

La variació en el 10% es continua considerant acceptable després d'aplicar el factor ja que compleix amb la tolerància de la norma (veure equació 9), és a dir, la diferència entre els valors es troba dins del màxim de la tolerància admesa que es calcula en la següents equacions:

$$UNE - EN ISO 3924: U = \pm \frac{R}{\sqrt{2}} = \frac{0,015 \cdot (164,3 + 100)}{\sqrt{2}} = 2,80 ^\circ C \quad (18)$$

$$ASTM D86: U = \pm \frac{R}{\sqrt{2}} = \frac{0,022 \cdot 164,3}{\sqrt{2}} = 2,56 ^\circ C \quad (19)$$

S'accepta doncs el valor del factor d'ajust.

5. Resultats i discussió

5.5. Material de referència secundari

Tal i com s'ha comentat anteriorment, per a la realització d'un material de referència secundari s'han analitzat dos tipus de mostra: material de referència certificat de l'estudi interlaboratori i una mostra de tanc d'inspecció usada per l'estudi de precisió.

• Comprovació de l'analitzador amb el material de referència certificat RD 316

El primer pas consisteix en la comprovació de l'analitzador. Per aquest motiu, s'analitzen dues rèpliques durant 10 dies de la mostra^{XIV} i es comparen les dades amb les de l'estudi interlaboratori per poder comprovar que l'analitzador funciona correctament. En la taula 45 es troben les dades de l'estudi interlaboratori on s'indica el valor de la propietat i la repetibilitat, reproductibilitat (seguint la norma UNE-EN ISO 3924 en %V, veure taula 21) i desviació admissible calculada a partir de l'equació 9.

Taula 45. Dades estudi interlaboratori RD 316

Valors estudi interlaboratori					
10 % v/v =	165,0	± 1,4 °C	FBP % v/v=	267,5	± 1,8 °C
repetibilitat =	± 0,8	°C	repetibilitat =	± 3,2	°C
reproductibilitat =	± 4,0	°C	reproductibilitat =	± 11,8	°C
desviació admissible =	± 2,8	°C	desviació admissible =	± 8,3	°C

Seguidament, s'analitza el MRC amb destil·lació simulada. S'ha determinat, per cada dia, la mitjana de les mesures, la repetibilitat (diferència entre les dues rèpliques) i la desviació (diferència entre la mitjana obtinguda i el valor de referència acceptat de l'estudi interlaboratori). Es comprova que en cada sèrie és compleix que la repetibilitat i la desviació són més petites que les de la norma. Es presenten els resultats dels anàlisis en la taula 46 i 47.

Taula 46. Resultats comprovació analitzador amb material de referència RD 316, 10% V

Sèrie 1	20/04/2017	Sèrie 3	24/04/2017	Sèrie 5	26/04/2017	Sèrie 7	28/04/2017	Sèrie 9	03/05/2017
Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v
1	164,6 °C	1	164,2 °C	1	164,6 °C	1	165 °C	1	162,8 °C
2	164,8 °C	2	164 °C	2	164,6 °C	2	165,4 °C	2	162,6 °C
Mitjana	164,7 °C	Mitjana	164,1 °C	Mitjana	164,6 °C	Mitjana	165,2 °C	Mitjana	162,7 °C
Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions	
repetibilitat	0,2	repetibilitat	0,2	repetibilitat	0	repetibilitat	0,4	repetibilitat	0,2
desviació	-0,3	desviació	-0,9	desviació	-0,4	desviació	0,2	desviació	-2,3
És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d
Sèrie 2	21/04/2017	Sèrie 4	25/04/2017	Sèrie 6	27/04/2017	Sèrie 8	02/05/2017	Sèrie 10	04/05/2017
Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v
1	165,4 °C	1	164,4 °C	1	165 °C	1	162,2 °C	1,0	162,6 °C
2	165,4 °C	2	164,4 °C	2	165 °C	2	162,6 °C	2,0	162,8 °C
Mitjana	165,4 °C	Mitjana	164,4 °C	Mitjana	165 °C	Mitjana	162,4 °C	Mitjana	162,7 °C
Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions	
repetibilitat	0	repetibilitat	0	repetibilitat	0	repetibilitat	0,4	repetibilitat	0,2
desviació	0,4	desviació	-0,6	desviació	0	desviació	-2,6	desviació	-2,3
És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d

^{XIV} L'anàlisi ANOVA segueix el mateix esquema que els apartats anteriors

5. Resultats i discussió

Taula 47. Resultats comprovació analitzador amb material de referència, FBP %V

Sèrie 1	20/04/2017	Sèrie 3	24/04/2017	Sèrie 5	26/04/2017	Sèrie 7	28/04/2017	Sèrie 9	03/05/2017
Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v
1	268,2 °C	1	268,6 °C	1	268,2 °C	1	268,6 °C	1	265,4 °C
2	268,2 °C	2	268,2 °C	2	268 °C	2	268,6 °C	2	265,2 °C
Promig	268,2 °C	Promig	268,4 °C	Promig	268,1 °C	Promig	268,6 °C	Promig	265,3 °C
Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions	
repetibilitat	0	repetibilitat	0,4	repetibilitat	0,2	repetibilitat	0	repetibilitat	0,2
desviació	0,7	desviació	0,9	desviació	0,6	desviació	1,1	desviació	-2,2
És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d
Sèrie 2	21/04/2017	Sèrie 4	25/04/2017	Sèrie 6	27/04/2017	Sèrie 8	02/05/2017	Sèrie 10	04/05/2017
Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v
1	269 °C	1	268,2 °C	1	268,4 °C	1	265,6 °C	1,0	265,4 °C
2	268,8 °C	2	268 °C	2	268,4 °C	2	265,2 °C	2,0	265,2 °C
Promig	268,9 °C	Promig	268,1 °C	Promig	268,4 °C	Promig	265,4 °C	Promig	265,3 °C
Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions	
repetibilitat	0,2	repetibilitat	0,2	repetibilitat	0	repetibilitat	0,4	repetibilitat	0,2
desviació	1,4	desviació	0,6	desviació	0,9	desviació	-2,1	desviació	-2,2
És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d	És acceptable?	si per ser <= r i <= d

Per últim pas es realitzen els càlculs estadístics, mitjançant ANOVA, que permeten obtenir la precisió de les sèries i comparar-la amb la norma. D'aquesta manera, s'observa en la taula 48 que com que, la repetibilitat, la reproductibilitat i la desviació són menors que les de la norma és compleix la precisió i per tant, l'analitzador funciona correctament, està validat i es pot procedir a la realització del MRI.

Taula 48. Càlculs estadístics

10%V				FBP %V			
Valor mig	164,1			Valor mig	267,5		
desviació	1,1			desviació	1,5		
Precisió de totes les sèries				Precisió de totes les sèries			
	Sèries	Norma	Compleix?		Sèries	Norma	Compleix?
repetibilitat (°C)	0,4	0,8	si	repetibilitat (°C)	0,5	3,2	si
reproductibilitat (°C)	3,1	4,0	si	reproductibilitat (°C)	4,1	11,8	si
desviació (°C)	-0,9	2,8	si	desviació (°C)	0,0	8,3	si
Compleix la precisió?	si			Compleix la precisió?	si		

- **Preparació del material de referència**

Seguint l'anterior esquema, s'analitza MRI per destil·lació simulada^{xv} i es determina, cada dia, la mitjana de les mesures i la repetibilitat (diferència entre les dues rèpliques). Es comprova que en cada sèrie es compleix que la repetibilitat és més petita que la de la norma. Es presenten els resultats dels anàlisis en la taula 49 i 50.

^{xv} L'anàlisi d'outliers i ANOVA es poden trobar en l'apartat 5.3.1.1. *Percentatge en volum (destil·lació simulada; estudi de precisió)*.

5. Resultats i discussió

Taula 49. Resultats preparació MRI, 10% V

Sèrie 1	20/04/2017	Sèrie 3	24/04/2017	Sèrie 5	26/04/2017	Sèrie 7	28/04/2017	Sèrie 9	03/05/2017
Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v
1	164,6 °C	1	165,2 °C	1	165,4 °C	1	165,2 °C	1	165,4 °C
2	164,6 °C	2	165,2 °C	2	165,4 °C	2	165,2 °C	2	165,4 °C
Mitjana	164,6 °C	Mitjana	165,2 °C	Mitjana	165,4 °C	Mitjana	165,2 °C	Mitjana	165,4 °C
Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions	
repetibilitat	0	repetibilitat	0	repetibilitat	0	repetibilitat	0	repetibilitat	0
És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r
Sèrie 2	21/04/2017	Sèrie 4	25/04/2017	Sèrie 6	27/04/2017	Sèrie 8	02/05/2017	Sèrie 10	04/05/2017
Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v	Determinacions	10% v/v
1	164,8 °C	1	165 °C	1	165,4 °C	1	165,2 °C	1,0	165,6 °C
2	165 °C	2	165 °C	2	165,2 °C	2	165,4 °C	2,0	164,8 °C
Mitjana	164,9 °C	Mitjana	165 °C	Mitjana	165,3 °C	Mitjana	165,3 °C	Mitjana	165,2 °C
Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions	
repetibilitat	0,2	repetibilitat	0	repetibilitat	0,2	repetibilitat	0,2	repetibilitat	0,8
És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r

Taula 50. Resultats preparació MRI, FBP %V

Sèrie 1	20/04/2017	Sèrie 3	24/04/2017	Sèrie 5	26/04/2017	Sèrie 7	28/04/2017	Sèrie 9	03/05/2017
Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v
1	237,4 °C	1	237,8 °C	1	238 °C	1	237,8 °C	1	238 °C
2	237,2 °C	2	237,8 °C	2	238 °C	2	237,8 °C	2	238 °C
Mitjana	237,3 °C	Mitjana	237,8 °C	Mitjana	238 °C	Mitjana	237,8 °C	Mitjana	238 °C
Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions	
repetibilitat	0,2	repetibilitat	0	repetibilitat	0	repetibilitat	0	repetibilitat	0
És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r
Sèrie 2	21/04/2017	Sèrie 4	25/04/2017	Sèrie 6	27/04/2017	Sèrie 8	02/05/2017	Sèrie 10	04/05/2017
Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v	Determinacions	FBP v/v
1	237,4 °C	1	237,6 °C	1	238 °C	1	237,8 °C	1,0	238,2 °C
2	237,6 °C	2	237,6 °C	2	237,8 °C	2	237,8 °C	2,0	237,6 °C
Mitjana	237,5 °C	Mitjana	237,6 °C	Mitjana	237,9 °C	Mitjana	237,8 °C	Mitjana	237,9 °C
Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions		Precisió de les determinacions	
repetibilitat	0,2	repetibilitat	0	repetibilitat	0,2	repetibilitat	0	repetibilitat	0,6
És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r	És acceptable?	si per ser <= r

En últim pas es realitzen els càlculs estadístics, mitjançant ANOVA, que permeten obtenir la precisió de les sèries i comparar-la amb la norma. D'aquesta manera, s'observa en la taula 51 que com que, la repetibilitat i la reproductibilitat són menors que les de la norma és compleix la precisió i per tant, s'accepta el valor mig com a valor del MRI.

Taula 51. Càlculs estadístics MRI

10%V				FBP			
Valor mig	165,2			Valor mig	237,8		
desviació	0,3			desviació	0,2		
Precisió de totes les sèries				Precisió de totes les sèries			
	Sèries	Norma	Compleix?		Sèries	Norma	Compleix?
repetibilitat (°C)	0,6	0,8	si	repetibilitat (°C)	0,4	3,2	si
reproductibilitat (°C)	0,8	4,0	si	reproductibilitat (°C)	0,7	11,8	si
Compleix la precisió?	si			Compleix la precisió?	si		

S'adjunta en les figures 33 i 34 la representació gràfica dels valors obtinguts amb el MRI.

5. Resultats i discussió

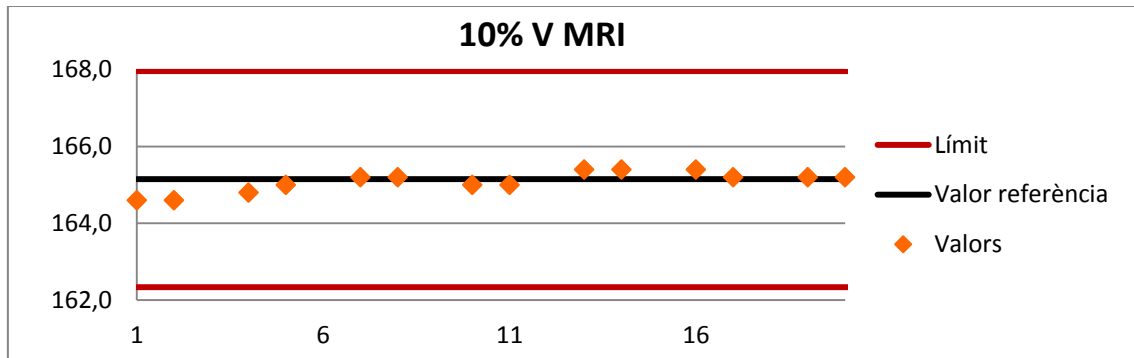


Figura 33. Valors MRI 10% V

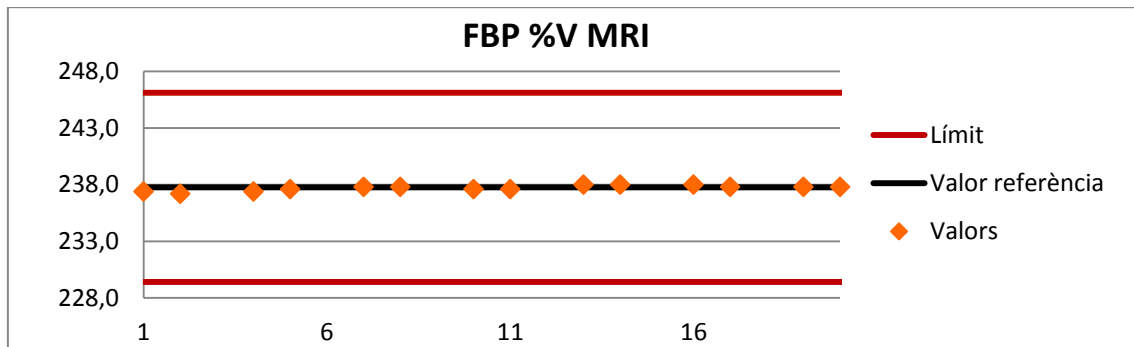


Figura 34. Valors MRI FBP %V

Així doncs, en base al compliment dels paràmetres de precisió obtinguts per ambdós materials de referència, es procedeix a certificar el Material de Referència Intern en la propietat del percentatge de volum destil·lat amb el valors recollits a la taula 52, on s'expressen amb un interval de confiança determinat a partir de l'equació 10.

Taula 52. Valor MRI 10% i FBP %V

10% V	FBP % V
$165,2 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$273,8 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$

6. Conclusions

6. Conclusions

- 1) Simulated and atmospheric distillation were compared using statistical analysis. A t test was used to compare averages and results show, in most cases, that methods have no significant differences between them. Only some differences have been observed in desulfurized kerosene 10% V, detected because of the low variability of the sample. There is a tendency that simulated distillation gives values above the atmospheric.
- 2) A precision study has been done to evaluate the precision of three methods: simulated distillation and atmospheric distillation (Microdistiller and automatic distiller). Results show that repeatability and reproducibility experimental limits (calculated using ANOVA) are below of the precision limits of each standard.
- 3) An adjustment factor between ASTM D86 and UNE-EN ISO 3924 has been calculated using a tank sample. The differences between the two methods have decreased significantly, however, if different types of samples are analysed this difference can increase in the 10%V property. Despite that fact, the variance is accepted because it is below the accepted tolerance. More analysis should have to be carried to determine better this factor.
- 4) GC-FID has been validated using a certificate material coming from an interlaboratory study. With that results, an intern reference material has been prepared using a tank sample. It has been established a value for the property of 10% and FBP percentage of distillation with an associated uncertainty. In this way, this MRI can be used for the verification of the instrument.
- 5) The replacement of atmospheric distillation for simulated distillation can be done due to the results of the precision and adjustment factor. Considering that, lower times of analysis and amount sample would be needed, so work can became faster, simpler and safer for the analysts.

7. Bibliografía

7. Bibliografía

- (1) Repsol S.A. Repsol: energética global, upstream, downstream, resultados, dividendos, informacion corporativa - repsol.com https://www.repsol.com/es_es/tarragona/sobre-el-complejo/proceso-productivo/default.aspx (accessed març 29, 2017)
- (2) Repsol S.A. JET A-1: carburante para turbinas de aviacion - repsol.energy <https://www.repsol.energy/es/productos-y-servicios/aviacion/jet-a-1/index.cshtml> (accessed març 29, 2017)
- (3) Defence Standard 91-091, Turbine Fuel, Aviation Kerosine Type, JET A-1. Ministry of Defence, UK Defence Standardization: Glasgow, 2016
- (4) Montoya, H. *MicroDist Process Atmospheric Distillation*. PAC: India 2007
- (5) ASTM D86-16a, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016
- (6) ASTM D7345-16, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure (Micro Distillation Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016
- (7) AC Analytical Controls. *Manual de Operación de Simdis*. AC Analytical Controls: Rotterdam 2006, pp 1-4
- (8) UNE-EN ISO 3924, Determinación de la distribución del rango de ebullición. Método por cromatografía gaseosa (ISO 3924:2010). AENOR: Madrid 2010
- (9) Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 6th ed.; Pearson Prentice Hall: Harlow, 2010; pp 37-43, 47
- (9a) *Ibid*, pp 53-59
- (9b) *Ibid*, pp 266
- (9c) *Ibid*, pp 267
- (10) UNE-ISO 3534-1:2013, Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 1: Términos estadísticos generales y términos empleados en el cálculo de probabilidades. AENOR: Madrid 2013
- (11) Massart, D. L.; Vandeginste, E. G. M; Buydens, L. M.C.; De Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J.; *Handbook of chemometrics and qualimetrics*; Elsevier: Amsterdam, 1998; pp 441-443
- (11a) *Ibid*, pp 109-114
- (11b) *Ibid*, pp 121-128
- (12) ISO 5725-3:2013, Accuracy(trueness and precision) of measurement methods and results – Part 3: Intermediate measures of the precision of a Standard measurement method
- (13) ISO 5725-2:2013 - Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

7. Bibliografia

- (14) Hibbert, D. B.; *Quality assurance for the analytical chemistry laboratory*; Oxford University Press: New York, 2007; pp 38-43
- (14a) *Ibid*, pp 50-57
- (15) Ruiz Morillas, E. *Estadística aplicada a laboratorios - Módulo 2 - Incertidumbre de un resultado*; Report Tècnic; Repsol S.A.: Tarragona, 2015
- (16) Ruiz Morillas, E. *Estadística aplicada a laboratorios - Módulo 3 - Verificación y calibración*; Report Tècnic; Repsol S.A.: Tarragona, 2015
- (17) Valcárcel Cases, M.; Ríos, A.; *La calidad en los laboratorios analíticos*; Reverte: Barcelona, 1995; pp 177-209
- (18) Carrera, L.; Romero, J.; Pazos, L; *Programa ibérico de intercomparación de resultados de productos petrolíferos 3er cuatrimestre 2016*; Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial; Ministerio de Defensa: Madrid, 2016
- (19) ASTM D6617-13, Standard Practice for Laboratory Bias Detection Using Single Test Result from Standard Material, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013
- (20) ASTM E178-16a, Standard Practice for Dealing With Outlying Observations, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016

8. Annex

Fitxes de seguretat

DISULFURO DE CARBONO			ICSC: 0022 Octubre 2000
CAS: RTECS: NU: CE Índice Anexo I: CE / EINECS:	75-15-0 FF6650000 1131 006-003-00-3 200-843-6	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 Estricta! ¡EVITAR LA EXPOSICIÓN DE MUJERES (EMBARAZADAS)! ¡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).	Gautes 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.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005			
 International Programme on Chemical Safety  WHO  ILO  UNEP   MINISTERIO DE TRABAJO Y SEGURIDAD SOCIAL  INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO			

DISULFURO DE CARBONO		ICSC: 0022
DATOS IMPORTANTES		
ESTADO FÍSICO; ASPECTO Líquido incoloro, de olor característico.		VÍAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación a través de la piel y por ingestión.
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.		RIESGO DE INHALACIÓN Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.
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.		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.
LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: 10 ppm; (piel) Cambio en estudio; BEI establecido (ACGIH 2004). MAK: 5 ppm; 16 mg/m ³ ; H (absorción dérmica); Categoría de limitación de pico: II(2); Riesgo para el embarazo: grupo B (DFG 2007).		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/m ³ 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		

8. Annex

QUEROSENO (PETRÓLEO)		ICSC: 0663 Noviembre 1998	
Querosina Aceite de lámpara		Petróleo ligero Fueloil nº 1	
CAS:	8008-20-6		
RTECS:	OA5500000		
NU:	1223		
CE Índice Anexo I:	649-404-00-4		
CE / EINECS:	232-366-4		

TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Usar polvo, AFFF, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Por encima de 37°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire.	Por encima de 37°C, sistema cerrado, ventilación y equipo eléctrico a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (p. ej., mediante conexión a tierra).	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.

EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA FORMACIÓN DE NIEBLAS DEL PRODUCTO!	
Inhalación	Confusión mental. Tos. Vértigo. Dolor de cabeza. Dolor de garganta. Pérdida del conocimiento.	Usar ventilación.	Aire limpio, reposo. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Piel seca. Asperidad.	Guantes de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar la piel con agua y jabón. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento.	Utilizar gafas de protección de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Diarrea. Náuseas. Vómitos.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	NO provocar el vómito. Reposo. 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 precintables. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte. Almacenar y eliminar el residuo a continuación conforme a la normativa local. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. Protección personal: equipo autónomo de respiración.	Clasificación UE Símbolo: Xn R: 65 S: (2)-23-24-62; Nota: H Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: III
RESPUESTA DE EMERGENCIA	ALMACENAMIENTO
Ficha de Emergencia de Transporte: TEC (R)-551. Código NFPA: H0; F2; R0.	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes. Fresco.

IPCS International Programme on Chemical Safety	   	 
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2005		

QUEROSENO (PETRÓLEO)**ICSC: 0663**

DATOS IMPORTANTES	
ESTADO FÍSICO; ASPECTO: LÍQUIDO POCO VISCOSO DE OLOR CARACTERÍSTICO.	VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.
PELIGROS FÍSICOS: Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.	RIESGO DE INHALACIÓN: No se puede indicar la velocidad con que se alcanza una concentración nociva de esta sustancia en el aire por evaporación a 20°C.
PELIGROS QUÍMICOS: Reacciona con oxidantes.	EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: La sustancia irrita levemente la piel y el tracto respiratorio. La ingestión del líquido puede dar lugar a la aspiración del mismo por los pulmones y a la consiguiente neumonitis química. La sustancia puede afectar al sistema nervioso.
LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV: 200 mg/m ³ como TWA; (piel); A3 (cancerígeno animal); (ACGIH 2011)	EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA: La sustancia desengrasa la piel, lo que puede producir sequedad y agrietamiento
PROPIEDADES FÍSICAS	
Punto de ebullición: 150-300°C Punto de fusión: -20°C Densidad relativa (agua = 1): 0.8 Solubilidad en agua: ninguna	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 4.5 Punto de inflamación: 37-65°C Temperatura de autoignición: 220°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 0.7-5
DATOS AMBIENTALES	
La sustancia es nociva para los organismos acuáticos.	
NOTAS	
Las propiedades físicas varían en función de la composición química. La ingestión de queroseno (aceite para lámparas) es una causa importante de envenenamiento accidental infantil.	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
Límites de exposición profesional (INSHT 2016): VLA-ED: 200 mg/m ³ Notas: vía dérmica.	
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	

8. Annex

Taules

- Test F

Table A.4 Critical values of F for a two-tailed test ($P = 0.05$)

v_2	v_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.657	8.560
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.525	6.428	6.329
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	3.999
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.419
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	3.050	2.949	2.844
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.756
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.676	2.573	2.464

v_1 = number of degrees of freedom of the numerator; v_2 = number of degrees of freedom of the denominator.

- Test t

Table A.2 The t -distribution

Value of t for a confidence interval of Critical value of $ t $ for P values of number of degrees of freedom	90% 0.10	95% 0.05	98% 0.02	99% 0.01
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

The critical values of $|t|$ are appropriate for a *two-tailed* test. For a *one-tailed* test the value is taken from the column for *twice* the desired P -value, e.g. for a one-tailed test, $P = 0.05$, 5 degrees of freedom, the critical value is read from the $P = 0.10$ column and is equal to 2.02.

8. Annex

- Test Grubbs

TABLE 1 Critical Values for T (One-Sided Test) When Standard Deviation is Calculated from the Same Sample^A

Number of Observations, n	Upper 10 % Significance Level	Upper 5 % Significance Level	Upper 1 % Significance Level
3	1.1494	1.1531	1.1546
4	1.4250	1.4625	1.4925
5	1.602	1.672	1.749
6	1.729	1.822	1.944
7	1.828	1.938	2.097
8	1.909	2.032	2.221
9	1.977	2.110	2.323
10	2.036	2.176	2.410
11	2.088	2.234	2.485
12	2.134	2.285	2.550
13	2.175	2.331	2.607
14	2.213	2.371	2.659
15	2.247	2.409	2.705
16	2.279	2.443	2.747
17	2.309	2.475	2.785
18	2.335	2.504	2.821
19	2.361	2.532	2.854
20	2.385	2.557	2.884
21	2.408	2.580	2.912
22	2.429	2.603	2.939
23	2.448	2.624	2.963
24	2.467	2.644	2.987
25	2.486	2.663	3.009
26	2.502	2.681	3.029
27	2.519	2.698	3.049
28	2.534	2.714	3.068
29	2.549	2.730	3.085
30	2.563	2.745	3.103
35	2.628	2.811	3.178
40	2.682	2.866	3.240
45	2.727	2.914	3.292
50	2.768	2.956	3.336

^A Values of T are taken from Grubbs (1),³ Table 1. All values have been adjusted for division by $n - 1$ instead of n in calculating s . Use Ref. (1) for higher sample sizes up to $n = 147$.

- UNE-EN ISO 3924

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.

8. Annex

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.

- ASTM D86

**TABLE 8 Repeatability and Reproducibility for Group 4
(Automated)^A**

Percent Recovered	Repeatability °C	Reproducibility °C	Valid Range °C
IBP	0.02T	0.055T	145 to 220
10 %	0.009T	0.022T	160 to 265
50 %	1.0	3.0	170 to 295
90 %	0.004T	0.015T	180 to 340
95 %	0.013(T-140)	0.041(T-140)	260 to 360
FBP	2.2	7.1	195 to 365

where:

T = percent recovered temperature within valid range prescribed.

- ASTM D7345

Group GRP4: Refer to **Annex A2** for tables of calculated repeatability.

IBP: $r = 3.9$ valid range: 145 °C – 195 °C
T10: $r = T \times 0.00954$ valid range: 160 °C – 265 °C
T50: $r = T \times 0.00614$ valid range: 170 °C – 295 °C
T90: $r = T \times 0.0041$ valid range: 180 °C – 340 °C
T95: $r = 2.03$ valid range: 260 °C – 360 °C
FBP: $r = 3.93$ valid range: 195 °C – 365 °C

where:

E = evaporated temperature at x percent within valid range prescribed (°C)

T = recovered temperature at x percent within valid range prescribed (°C)

Group GRP4: Refer to **Annex A2** for tables of calculated reproducibility.

IBP: $R = 6.0$ valid range: 145 °C – 195 °C
T10: $R = T \times 0.0177$ valid range: 160 °C – 265 °C
T50: $R = T \times 0.0103$ valid range: 170 °C – 295 °C
T90: $R = T \times 0.0081$ valid range: 180 °C – 340 °C
T95: $R = 3.23$ valid range: 260 °C – 360 °C
FBP: $R = 7.7$ valid range: 195 °C – 365 °C

where:

E = evaporated temperature at x percent within valid range prescribed (°C)

T = recovered temperature at x percent within valid range prescribed (°C)