

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3570:2000**

**GASOLINAS. DETERMINACIÓN
DE OXIGENADOS POR
CROMATOGRFÍA DE GASES
Y DETECCIÓN CON IONIZACIÓN
A LA LLAMA SELECTIVA
PARA OXÍGENO**



FONDONORMA

PRÓLOGO

La presente norma fue elaborada de acuerdo a las directrices del Comité Técnico de Normalización **CT4 Petróleo, Gas y sus derivados**, por el Subcomité Técnico **SC5 Métodos de Ensayo** y aprobada por **FONDONORMA** en la reunión del Consejo Superior N° 2000-06 de fecha 21/06/2000.

En la elaboración de esta norma participaron las siguientes entidades: PDVSA-INTEVEP; PDVSA-Exploración y Producción; PDVSA-DELTAVEN; PDVSA-Refinación (El Palito).

**NORMA VENEZOLANA
GASOLINAS. DETERMINACIÓN DE
OXIGENADOS POR CROMATOGRFÍA DE
GASES Y DETECCIÓN CON IONIZACIÓN A
LA LLAMA SELECTIVA PARA OXÍGENO**

**COVENIN
3570:2000**

1 OBJETO

1.1 Este método abarca un procedimiento por cromatografía de gases para la determinación cuantitativa de compuestos orgánicos oxigenados en gasolina que tenga un punto final de ebullición no mayor de 220 °C y oxigenados hasta un punto de ebullición límite de 130 °C. Se aplica cuando los oxigenados están presentes en un intervalo de 0,1 a 20 % en masa.

1.2 El objetivo de este método es determinar la concentración en masa de cada compuesto oxigenado presente en una gasolina. Esto requiere conocer la identidad de cada compuesto oxigenado a determinarse (para propósitos de calibración). Sin embargo, el detector selectivo para oxígeno utilizado en este método proporciona una respuesta que es proporcional a la masa de oxígeno. Por lo tanto, es posible determinar la concentración en masa de oxígeno que aporta cualquier compuesto oxigenado presente en la muestra, esté o no identificado. El contenido de oxígeno total en una gasolina se puede determinar a partir de la suma de los compuestos oxigenados determinados individualmente. La suma del área de otros compuestos presentes desconocidos o no calibrados se puede convertir a concentración de oxígeno en masa y sumarse a la concentración de oxígeno de los compuestos oxigenados conocidos.

1.3 Los valores expresados en Unidades Internacionales (SI) se deben considerar como estándar.

1.4 Esta norma no contempla todas las indicaciones concernientes con la seguridad de la operación, en caso de que estén asociadas con su uso. Es responsabilidad del usuario de esta norma, establecer las prácticas de higiene y seguridad apropiadas, y determinar antes de su uso la aplicación de las regulaciones.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquéllos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

2.1 Normas Venezolanas COVENIN

COVENIN 1009-82 Productos derivados del petróleo. Método de ensayo para determinar el contenido de humedad en hidrocarburos líquidos. Método de Karl Fischer.

2.2 Otras Normas

ASTM D 4175-96 Standard Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products, and Lubricants.

ASTM D 4307-94 Standard Practice for Preparation of Liquid Blends for Use in Analytical Standards.

ASTM D 4626-95 Standard Practice for Calculation of Gas Chromatographic Response factors.

ASTM E 0594-95 Standard Practice for testing Flame Ionization detectors Used in Gas or Supercritical Fluid Chromatography.

ASTM E 1064-92 Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fisher Titration.

ASTM E 1510-95 Standard Practice for the Installation of mMtled Silice Open Tubular Capilar Columns Used in Gas Chromatography.

3 DEFINICIONES

3.1 Patrones de referencia independientes

Muestras de calibración de oxigenados que se compran o preparan a partir compuestos, independientemente de los patrones para la verificación de la calidad y usados para determinar la exactitud del laboratorio.

3.2 Oxigenado

Compuesto que contiene oxígeno, tal como alcohol o éter, que puede usarse como combustible o suplemento de combustible.

3.3 Patrones para verificación de la calidad

Muestras de calibración de los oxigenados para la determinación de la repetibilidad del laboratorio.

4 RESUMEN DEL MÉTODO

4.1 A la muestra de gasolina oxigenada se le añade, en proporción cuantitativa, un patrón interno de un compuesto oxigenado que no interfiera, como por ejemplo el 1,2- dimetoxietano (etilén glicol dimetil éter). Una muestra representativa de la muestra con patrón interno se inyecta en el cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar operada de manera tal que se asegure la separación de los componentes oxigenados. Tanto los hidrocarburos como los oxigenados salen de la columna, pero solo los oxigenados se detectan con el detector de ionización a la llama selectivo para oxígeno (OFID). En la Sección 6 se presenta una discusión sobre este detector.

4.2 Las mezclas de calibración se usan para determinar el tiempo de retención y la respuesta relativa en masa de los componentes oxigenados de interés. En la sección 8.2 se presenta una lista de los componentes recomendados como materiales de calibración.

4.3 El área del pico de cada componente oxigenado de la gasolina se mide en relación con el área del pico del patrón interno. La concentración de cada compuesto oxigenado presente en la gasolina se calcula mediante los datos de los mínimos cuadrados de la calibración.

NOTA 1- Aunque se ha encontrado que el 1,2 -dimetoxietano es apropiado como patrón interno, también se pueden emplear otros oxigenados, siempre y cuando no estén presentes en la muestra y no interfieran con alguno de los compuestos de interés.

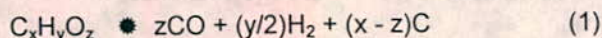
5 SIGNIFICADO Y APLICACIÓN

5.1 En las mezclas de gasolina, es importante la determinación de los compuestos oxigenados. Alcoholes, éteres y otros oxigenados que se añaden a las gasolinas para aumentar su número de octano y reducir el monóxido de carbono de las emisiones de cola. Ellos se deben añadir en proporciones y relaciones apropiadas para satisfacer los requerimientos de las regulaciones y evitar la separación de fases y problemas de funcionamiento o eficiencia del motor.

5.2 Este método proporciona suficiente selectividad y sensibilidad para oxigenados e hidrocarburos, como para permitir la determinación de los oxigenados en las muestras de gasolinas sin interferencias de la matriz de hidrocarburo.

6 TEORÍA DEL FUNCIONAMIENTO DEL OFID

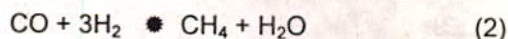
6.1 El sistema selectivo para la detección de compuestos oxigenados consiste en un reactor de craqueo, un reactor de hidrogenación (metanizador), y un detector de ionización a la llama. El reactor de craqueo, conectado inmediatamente después de la columna capilar cromatográfica, consiste en un tubo capilar Pt/Rh. El monóxido de carbono (CO) se forma a partir de los compuestos que contienen oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción:



6.2 En el tubo de Pt/Rh del reactor de craqueo se forma una capa de carbón en exceso, bien sea por la introducción de hidrocarburos provenientes de la muestra, o si se desea, dopando hidrocarburos (por ejemplo, con pentano o hexano), o mediante ambos procedimientos. Esta capa de carbón facilita la reacción de

craqueo y suprime la respuesta de los hidrocarburos.

6.3 El monóxido de carbono formado en el reactor de craqueo se convierte a metano en el reactor de hidrogenación, de acuerdo con la siguiente reacción:



Seguidamente, el CH_4 se detecta con el FID.

6.4 El metanador consiste, o bien en un tubo capilar de vidrio abierto corto (PLOT) con una superficie interna porosa cubierta con óxido de aluminio que tiene adsorbido un catalizador de base níquel, o en un tubo de acero inoxidable que contiene un catalizador de base níquel. Este se instala antes o dentro del FID y se opera entre 350 y 450 °C, dependiendo del fabricante del instrumento.

NOTA 2- Las gasolinas que tienen alto contenido de azufre pueden ocasionar pérdida de la sensibilidad del detector, lo cual limita el número de muestras que se pueden analizar antes de que sea necesario reemplazar el catalizador.

7 EQUIPOS

7.1 **Cromatógrafo de gases** - cualquier cromatógrafo de gases que pueda cumplir con las siguientes características de funcionamiento

7.1.1 **Programación de la temperatura de la columna** - el cromatógrafo debe permitir hacer una programación lineal de la temperatura que sea reproducible a lo largo del intervalo requerido para la separación de los componentes de interés.

7.1.2 **Sistema de introducción de la muestra** - cualquier sistema que permite la introducción de una muestra líquida representativa de 0,1 a 1,0 μL , en el dispositivo divisor del flujo ("split inlet device") del cromatógrafo de gases. Jeringas para microlitros, inyector automáticos y válvulas para líquidos se han utilizado con éxito. El divisor de flujo del inyector debe permitir el control exacto de la división del flujo para intervalos de 10:1 a 500:1.

7.1.3 **Control de los gases portador y para el detector** - Es crítico para que el desempeño analítico sea óptimo y consistente, poder tener un control de flujo constante para el gas portador y los gases para el detector. El mejor control se logra mediante el uso de los reguladores de presión y restrictores fijos para el flujo. La velocidad de flujo de los gases se puede medir por cualquier procedimiento apropiado. La presión del gas que alimenta al cromatógrafo debe ser al menos 70 kPa (10 psi) mayor que la presión del gas regulada en el instrumento, a fin de compensar la presión retrógrada del sistema. En general, una presión de alimentación de 550 kPa (80 psi) es suficiente.

7.2 **Sistema de detección OFID**, consta de un reactor de craqueo, un metanizador, y un detector de ionización a la llama. En la Figura 1 se presenta el esquema típico de un sistema OFID.

7.2.1 El detector debe cumplir o exceder las especificaciones típicas indicadas en la Tabla 1 de la Norma ASTM E 594 para la operación del OFID en el modo normal especificado por el fabricante.

7.2.2 En el modo de OFID, el detector debe cumplir o exceder las siguientes especificaciones: (a) linealidad igual o mayor de 10^3 , (b) sensibilidad menor de 100 -ppm masa de oxígeno (1 -ng O/s), (c) selectividad mayor de 10^6 , para los compuestos oxigenados con respecto a los hidrocarburos, (d) sin interferencia de compuestos que coeluyen, cuando se inyecta entre 0,1 y 1,0 μL de muestra. (e) respuesta equimolar para los oxigenados.

7.3 **Columna** - se utiliza una columna tubular abierta de sílice fundido, de 60 m de largo por 0,25 mm de diámetro interno, que tiene ligada una fina película de 1,0 μm de metil silicona como fase líquida. También se pueden usar columnas equivalentes que permitan la separación de todos los componentes oxigenados de interés.

7.4 **Integrador** - Se requiere el uso de un dispositivo de integración electrónico o de una computadora. El integrador o la computadora ("software") deben tener los siguientes atributos:

7.4.1 Presentación gráfica del cromatograma,

7.4.2 Presentación digital del área de los picos cromatográficos,

7.4.3 Identificación de los picos por tiempo de retención,

7.4.4 Cálculo y uso de los factores de respuesta, y

7.4.5 Cálculo con el patrón interno y presentación de los datos.

8 REACTIVOS Y MATERIALES

8.1 Pureza de reactivos - En todas las pruebas se deben utilizar productos químicos grado Reactivo. A menos que se indique otra cosa, se entiende que todos los reactivos estén conforme a las especificaciones del Comité de reactivos Químicos de la American Chemical Society. Se pueden utilizar reactivos de menor pureza siempre y cuando se asegure primero que es lo suficientemente puro como para ser utilizado sin que se afecte la exactitud de la determinación.

8.2 Materiales de calibración - los siguientes compuestos se pueden utilizar para calibrar el detector: metanol, etanol, *n*-propanol, iso-propanol, *tert*-pentanol, methyl *tert*-butiléter (MTBE), *tert*-amil metiléter (TAME), etil *tert*-butiléter (ETBE), di-iso-propiléter (DIPE).

NOTA 3: Advertencia- Estos compuesto son muy inflamables y pueden ser dañinos o fatales cuando se ingieren, inhalan o se absorben por la piel.

8.3 Estándar interno - Utilice alguno de los compuestos indicados en 8.2 si no está presente en la muestra. Si todos los compuestos indicados en 8.2 pudieran estar presentes en la muestra, use otro compuesto oxigenado de alta pureza que se pueda separar de los otros oxigenados presentes (por ejemplo: 1,2- dimetoxi etano).

8.4 Dopante - Si el OFID está diseñado de esa manera, se utiliza pentano grado reactivo como hidrocarburo para dopar el reactor de craqueo.

NOTA 4: Advertencia- el pentano es extremadamente inflamable, y dañino si se inhala.

8.5 Gases para el instrumento - los gases de alimentación para el cromatógrafo y el detector son:

8.5.1 Aire, grado cero.

NOTA 5: Advertencia- el aire comprimido es un gas bajo presión y favorece la combustión.

8.5.2 Hidrógeno, grado de pureza, 99,9 % molar.

NOTA 6: Advertencia- el hidrógeno es un gas extremadamente inflamable cuando se encuentra a alta presión.

8.5.3 Helio o Nitrógeno como gas portador para la columna con una pureza máxima de 99,995 % molar, o una mezcla de 95 % de helio/ 5 % de hidrógeno, dependiendo de las instrucciones del fabricante.

NOTA 7: Advertencia- el helio y el nitrógeno son gases comprimidos a alta presión.

8.5.4 Se recomienda una purificación adicional del gas portador, el aire y el hidrógeno. Utilice tamiz molecular, Drierita, carbón, o cualquier otro agente apropiado para remover de estos gases, agua, oxígeno e hidrocarburos.

8.6 Recipiente de la muestra - para la preparación de los patrones de calibración y las muestras se pueden utilizar viales de vidrio con tapas a rosca o a presión, con membranas autosellantes de poli-tetrafluoroetileno (PTFE)

9 PREPARACIÓN DEL EQUIPO

9.1 Cromatógrafo y OFID - Ponga en operación el instrumento y el detector de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Instale la columna capilar de acuerdo a la Norma ASTM E 1510. Ajuste las condiciones de operación para obtener la separación apropiada de todos los compuestos oxigenados de interés. En la tabla 1 se indican las condiciones típicas establecidas para una columna tal como la especificada en 7.3.

9.2 Funcionamiento del sistema - Al comenzar cada día de operación, inyecte en el cromatógrafo una muestra de una gasolina libre de oxigenados, para asegurarse que la respuesta de los hidrocarburos es mínima. Si se detecta respuesta a los hidrocarburos, el OFID no está operando efectivamente y se debe optimizar de acuerdo con las instrucciones del fabricante, antes de analizar la muestra.

10 CALIBRACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN

10.1 Identificación de los tiempos de retención - Determine el tiempo de retención de cada componente oxigenado, inyectando una pequeña cantidad de los componentes por separado, o en mezclas conocidas. En la Tabla 2 se muestran tiempos de retención típicos para los oxigenados que eluyen de una columna de metil silicona de 60 -m con una programación de temperatura según las condiciones indicadas en la Tabla 1. En la Figura 2 se muestra el cromatograma de una mezcla de compuestos oxigenados.

10.2 Preparación de las muestras de calibración - las muestras de calibración se preparan gravimétricamente de acuerdo con la Norma ASTM D 4307, mezclando pesos conocidos de compuestos orgánicos oxigenados (tales como los indicados en 8.2) con un peso conocido de un estándar interno, y diluyendo a un peso conocido con una gasolina libre de oxigenados. la muestra de calibración debe contener los mismos oxigenados (en concentraciones similares) esperados en la muestra objeto del análisis. Antes de preparar los patrones, determine la pureza de los oxigenados y haga las correcciones de acuerdo a las impurezas encontradas. Siempre que sea posible, utilice patrones con al menos 99,9 % de pureza. Corrija la pureza de los componentes de acuerdo al contenido de agua determinado según el método ASTM D 1744 o el ASTM E 1064. Los patrones de control de calidad se pueden preparar con los mismos oxigenados utilizados para la calibración, y por el mismo analista. Los patrones para control de calidad se deben preparar a partir de lotes aparte de las diluciones finales de los patrones de calibración.

10.2.1 Pese un envase de vidrio y su correspondiente sello de PTFE. Transfiera una cantidad de un oxigenado y registre la masa del oxigenado con aproximación al 0,1 mg más cercano. Repita este proceso para el resto de los oxigenados de interés, excepto para el patrón interno. Añada gasolina libre de oxigenados para diluir los oxigenados a la concentración deseada. Registre la masa de gasolina añadida con aproximación al 0,1 mg más cercano, y determine y rotule cada patrón de acuerdo al % en masa de cada oxigenado añadido. Estos patrones no deben tener más de 20 % en masa de cada componente puro individual, para mantenerse dentro de la linealidad de la calibración. Para disminuir la evaporación de los componentes más livianos, enfríe todos los compuestos químicos y la gasolina utilizados para preparar los patrones.

10.2.2 Añada una cantidad de patrón interno (tal como el 1,2- dimetoxietano) y pese nuevamente el contenido. Registre la diferencia en masas como la masa del patrón interno con aproximación al 0,1 mg más cercano. La masa del patrón interno debe estar comprendida entre 2 y 6 % de la masa de la muestra de calibración.

10.2.3 Asegúrese de que el patrón preparado esté bien mezclado, y transfiera 2 mL de la solución a un vial compatible con el inyector automático en caso de que se utilice este último.

10.2.4 Se deben preparar por los menos 5 niveles de concentración de cada uno de los componentes oxigenados esperados. Los patrones deben, en lo posible, estar igualmente espaciados dentro del intervalo y pueden contener más de un oxigenado. Antes de cada patrón, se debe insertar un blanco para verificar el cero de concentración. Se pueden preparar patrones adicionales para otros oxigenados de interés.

10.3 Estandarización - introduzca las muestras de calibración y establezca la curva de calibración para cada oxigenado. El área bajo cada pico del cromatograma resultante se considera una medición cuantitativa del compuesto correspondiente. A partir del área del pico de cada oxigenado y del patrón interno, calcule el factor de respuesta relativo en masa para cada oxigenado (relativo al patrón interno) de acuerdo con la Norma ASTM D 4626 y la Ecuación 3:

$$RFs = (Ms / As) (Ai / Mi) \quad (3)$$

donde:

RFs = factor de respuesta relativo en masa del compuesto oxigenado a analizar,

Ms = masa, en la muestra de calibración, del compuesto oxigenado a analizar, g,

Mi = masa, en la muestra de calibración, del patrón interno, g,

As = área del pico del compuesto oxigenado en la muestra de calibración, y

Ai = área del pico del estándar interno en la muestra de calibración.

Dado que se requieren cinco niveles de concentración para cada componente oxigenado, calcule los factores de respuesta para los cinco niveles de concentración y tome el valor promedio como el factor de respuesta relativo en masa para el compuesto oxigenado a analizar.

10.3.1 Represente gráficamente la relación de respuesta (rsp_s):

$$rsp_s = (As / Ai) \quad (4)$$

como el eje de las y, versus la relación de cantidad (amt_s):

$$amt_s = (Ms / Mi) \quad (5)$$

como el eje de las x de las curvas de calibración de los componentes oxigenados. Verifique el valor de la correlación r^2 para cada oxigenado de calibración. El valor de r^2 debe ser al menos 0,99 o mejor.

Para cada oxigenado, s, conjunto de datos de calibración, obtenga la ecuación que mejor se ajuste a los mínimos cuadrados de la siguiente manera:

$$rsp_s = (b_0)(amt_s) + (b_1)(amt_s)^2 \quad (6)$$

donde:

rsp_s = relación de respuesta para el oxigenado s (eje y),

b_0 = coeficiente de regresión lineal para el oxigenado s,

amt_s = relación de cantidad para el oxigenado s (eje x), y

b_1 = coeficiente de regresión cuadrática.

La Figura 3 da un ejemplo del ajuste a los mínimos cuadrados para el MTBE y la ecuación resultante en la forma de la Ecuación 6.

10.3.2 Como prueba de aseguramiento de la calidad, calcule los factores de respuesta relativos con base a % masa de oxígeno para cada compuesto oxigenado, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$RF_{ox} = (RF_s) (MM_i / MM_s) (N_s) / (N_i) \quad (7)$$

Donde:

RF_{ox} = factor de respuesta relativo con base en masa de oxígeno

RF_s = factor de respuesta relativo en masa para los componentes oxigenados, calculados según la Ecuación 3, sección 10.3,

MM_i = masa molar del patrón interno en la muestra de calibración, g/mol,

MM_s = masa molar del componente oxigenado en la muestra de calibración según la Tabla 2, g/mol,

N_s = número de átomos de oxígeno por molécula de compuesto oxigenado, y

N_i = número de átomos de oxígeno por molécula de patrón interno.

El factor de respuesta relativo (masa en base a oxígeno) no debe desviarse de la unidad en $\pm 5\%$. La tabla 2 contiene factores de respuesta relativos típicos (tanto en masa de oxigenados como en masa en base a oxígeno) para los compuestos oxigenados presentados en la Figura 2.

11 PROCEDIMIENTO

11.1 Conserve las muestras bajo refrigeración hasta el momento del análisis. Deje que las muestras alcancen la temperatura ambiente antes de analizarlas.

11.2 Pese el recipiente para la muestra junto con su correspondiente sello de PTFE. Transfiera 1 a 10 g de la muestra al recipiente y séllelo inmediatamente. Pese el recipiente y su contenido con aproximación al 0,1 mg más cercano y registre la masa de la muestra objeto del análisis.

11.3 Inyecte a través de la membrana de goma, un volumen del mismo patrón interno usado en la preparación de los patrones y pese nuevamente el recipiente y su contenido. Registre la diferencia como la masa de patrón interno con una aproximación al 0,1 mg más cercano. La masa de estándar interno debe estar entre 2 y 6 % con respecto a la muestra de prueba, pero en una cantidad no menor de 50 mg.

11.4 Asegúrese de que la muestra (gasolina más patrón interno) esté completamente homogeneizada. Transfiera una alícuota de la solución a un vial compatible con el inyector automático en caso de que éste se utilice. Selle el vial con un sello recubierto de TFE-fluorocarbono.

11.5 Inyecte en el cromatógrafo una cantidad apropiada (0,1 a 1,0 μ L) de la muestra que contiene el patrón interno, utilizando la misma técnica y tamaño de muestra utilizados para los patrones de calibración. El tamaño de la porción de muestra debe ser tal que no exceda la capacidad de la columna o la linealidad del detector.

11.6 Adquiera los datos de área y tiempos de retención de los picos por medio de un integrador electrónico o computadora y, si se desea, también mediante una carta registradora.

12 CÁLCULOS E INFORME DE RESULTADOS

12.1 Calcule el porcentaje en masa de cada uno de los compuestos de calibración, de la siguiente manera:

12.1.1 Después de identificar los diferentes compuestos oxigenados según sus tiempos de retención, obtenga las áreas de todos los picos de calibración y del patrón interno. Calcule la relación de respuesta de área (rsp_s) para cada oxigenado utilizando la Ecuación 4 (10.3.1).

12.1.2 Calcule la relación de cantidad (amt_s) para cada compuesto oxigenado calibrado presente en la muestra de gasolina, mediante la sustitución de la relación de respuesta del oxigenado (rsp_s) y el coeficiente cuadrático de su curva de calibración, en la Ecuación 6 (10.3.1) y resolviendo dicha ecuación.

12.1.3 Aplique la ecuación 8 para determinar el porcentaje en masa de cada uno de los compuestos oxigenados calibrados.

$$w_s = \frac{(amt_s)(M_i)(100\%)}{M_g} \quad (8)$$

donde:

w_s = % en masa de oxigenado en la muestra de gasolina,

amt_s = relación de cantidad del oxigenado determinada según 12.1.2,

M_i = masa del patrón interno añadido a la muestra de gasolina, g, y

M_g = masa de la muestra de gasolina, g.

12.1.4 Si el porcentaje en masa de cualquier oxigenado excede su intervalo de calibración, diluya gravimétricamente una porción de la muestra original con gasolina libre de oxigenados hasta una concentración que esté dentro del intervalo de concentración y analice la muestra diluida de acuerdo con las Secciones 11 y 12.1. Corrija el valor del % en masa del oxigenado multiplicando por el factor de dilución.

12.2 Calcule el porcentaje en masa del total de los oxigenados no calibrados como equivalentes a % masa de MTBE, de la siguiente manera:

12.2.1 Sume las áreas de los picos de los compuestos oxigenados no identificados, presentes en la muestra. No incluya las áreas de los picos correspondientes al oxígeno disuelto, agua y patrón interno. Calcule la relación de respuesta (rsp_s) de la suma de las áreas de dichos compuestos oxigenados no calibrados, mediante la Ecuación 4 (10.3.1).

12.2.2 Calcule la relación de cantidad (amt_s) de los compuestos oxigenados no calibrados de la muestra de gasolina, sustituyendo la relación de respuesta (determinada en 12.2.1) y los coeficientes de la curva de calibración para el MTBE, en la Ecuación 6 (10.3.1) y resolviéndola.

12.2.3 Aplique la ecuación 8 (12.1.3) para determinar el porcentaje de masa total de los compuestos oxigenados no calibrados, equivalente a MTBE.

12.3 Calcule el % en masa de oxígeno total en la muestra de gasolina, de la siguiente manera:

12.3.1 Convierta individualmente el % masa de cada oxigenado calibrado, a % en masa de oxígeno, y súmelos de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$O_{cal} = \frac{[(w_s)(16,0)(N_s)]}{M_s} \quad (9)$$

$$O_{cal} = \frac{[w_1][16,0][N_1]}{M_1} + \frac{[w_2][16,0][N_2]}{M_2} + \dots \quad (10)$$

donde:

O_{cal} = porcentaje total en masa de oxígeno correspondiente a los compuestos oxigenados calibrados,
 w_s = % en masa de cada oxigenado determinado mediante la Ecuación 8,
 N_s = número de átomos de oxígeno en la molécula de cada compuesto oxigenado,
 M_s = masa molecular de cada compuesto oxigenado indicada en la Tabla 2, y
 16,0 = masa atómica del oxígeno.

12.3.2 Convierta el % total en masa equivalente a MTBE de los compuestos oxigenados no calibrados, a % en masa de oxígeno, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$O_{uncal} = \frac{[w_{su}][16,0][N_s]}{M_s}$$

donde:

O_{uncal} = porcentaje total en masa de oxígeno correspondiente a los compuestos oxigenados no calibrados,
 w_{su} = porcentaje en masa de los compuestos oxigenados no calibrados, equivalente a MTBE,
 N_s = número de átomos de oxígeno en la molécula de MTBE,
 M_s = masa molecular del MTBE según la tabla 2, y
 16,0 = masa atómica del oxígeno.

12.3.3 Calcule el porcentaje en masa del oxígeno total en la muestra de gasolina, sumando las contribuciones de los componentes calibrados y no calibrados.

$$O_{tot} = O_{cal} + O_{uncal} \quad (12)$$

12.4 Registre el % en masa de oxigenado para cada compuesto oxigenado calibrado con aproximación al 0,01 % más cercano. También registre el % en masa total del oxígeno en la muestra de gasolina con aproximación al 0,1 %.

13 VERIFICACIONES DE CONTROL DE CALIDAD

13.1 Rutinariamente observe la repetibilidad y exactitud del laboratorio para estos análisis, de la siguiente manera:

13.1.1 Repetibilidad del laboratorio:

13.1.1.1 Deben prepararse patrones de control de calidad a partir del mismo lote de los oxigenados preparados en 10.2 que cubran el intervalo de concentraciones indicadas en 13.1.1.4

13.1.1.2 Prepare y analice duplicados de los patrones de control de calidad con una frecuencia de uno por cada serie de análisis, o al menos uno por cada diez muestras, dependiendo de cual sea lo más frecuente.

13.1.1.3 Los duplicados deben pasar independientemente por todos los pasos de la preparación.

13.1.1.4 El intervalo (R) para las muestras por duplicado debe ser menor que los límites indicados a continuación:

Componente Oxigenado	Concentración, % masa	Límite superior del Intervalo, % masa
Metanol	0,20 a 1,00	0,010 + 0,043 C
Metanol	1,00 a 12,00	0,053 C
Etanol	1,00 a 12,00	0,053 C
MTBE	0,20 a 20,00	0,069 + 0,029 C
DIPE	1,00 a 20,00	0,048 C
ETBE	1,00 a 20,00	0,074 C
TAME	1,00 a 20,00	0,060 C

Donde:

$$C = (C_o + C_d) / 2 \quad (13)$$

$$R = \textcircled{1} \leftrightarrow C_o - C_d \textcircled{1} \quad (14)$$

C_o = concentración de la muestra original, y

C_d = concentración del duplicado de la muestra.

13.1.1.5 Si se exceden estos límites, deben determinarse las fuentes de error, corregirse, y todos deben repetirse todos los análisis efectuados después del último duplicado, incluyendo también a este último.

13.2 Exactitud del laboratorio:

13.2.1 Si la concentración medida para el patrón de control de calidad está fuera del intervalo $100,0 \pm 6,0 \%$ de la concentración teórica de un oxigenado seleccionado de $1,0 \%$ masa o mayor, se deben determinar y corregir las fuentes del error en el análisis, y todos los análisis subsiguientes e incluyendo ese patrón, deben repetirse.

13.2.2 Se pueden obtener patrones de referencia independientes, o prepararse a partir de materiales independientes de los patrones de control de calidad, y no deben ser preparados por el mismo analista. Los límites para las especificaciones dadas en 13.2.2.2, la concentración de los patrones de referencia debe estar comprendida entre los intervalos dados en 13.1.14.

13.2.2.1 Los patrones de referencia deben ser analizados con una frecuencia de uno por cada serie de análisis, o al menos uno cada 100 muestras, dependiendo de cual sea lo más frecuente.

13.2.2.2 Si la concentración medida para un patrón de referencia independiente está fuera del intervalo de $100,0 \pm 10,0 \%$ de la concentración teórica del un oxigenado seleccionado presente en $1,0 \%$ masa o mayor, se deben determinar y corregir las fuentes del error en el análisis, y todos los análisis subsiguientes e incluyendo ese patrón, deben repetirse.

13.3 Se pueden utilizar las cartas de control para hacer un seguimiento de la variabilidad de las mediciones de los patrones de control de calidad y de los patrones de referencia independientes, a fin de detectar oportunamente situaciones anormales y asegurar la estabilidad del proceso de medición.

14 PRECISIÓN Y DESVIACIONES

14.1 La precisión de este método se determinó mediante el análisis estadístico de los datos provenientes de un programa interlaboratorios en el cual participaron 10 laboratorios y se determinaron 13 compuestos oxigenados y el oxígeno total presente en 12 muestras de gasolinas, y están basados en el uso del 1,2-dimetoxietano como patrón interno. Los resultados fueron los siguientes:

14.1.1 Repetibilidad - La diferencia entre resultados sucesivos obtenidos por el mismo operador, con el mismo instrumento y bajo condiciones de operación constantes para un mismo material, a la larga y bajo la normal y correcta operación de este método, podría exceder los siguientes valores solo en un caso entre veinte (véase la Tabla 3).

Repetibilidad para compuestos oxigenados en gasolina

COMPONENTE	REPETIBILIDAD
Metanol (MeOH)	0,07 ($X^{0,49}$) ^A
Etanol (EtOH)	0,03 ($X^{0,92}$)
Iso- propanol (iPA)	0,04 ($X^{0,54}$)
tert- Butanol (tBA)	0,05 ($X^{0,65}$)
n- Propanol (nPA)	0,04 ($X^{0,35}$)
MTBE	0,05 ($X^{0,58}$)
sec- Butanol (sBA)	0,03 ($X^{0,54}$)
DIPE	0,05 ($X^{0,65}$)
Iso- butanol (iBA)	0,03 ($X^{0,79}$)
ETBE	0,04 ($X^{0,86}$)
tert- Pentanol (tAA)	0,05 ($X^{0,41}$)
n- Butanol (nBA)	0,06 ($X^{0,46}$)
TAME	0,04 ($X^{0,58}$)
Oxígeno total	0,03 ($X^{0,93}$)

^A X es el % en masa promedio de los componentes.

14.1.2 Reproducibilidad - La diferencia entre dos resultados únicos e independientes obtenidos por diferentes operadores, en diferentes laboratorios y sobre un material idéntico, a la larga, podría exceder los siguientes valores solo en un caso entre veinte (véase la Tabla 3).

Reproducibilidad para compuestos oxigenados en gasolina

COMPONENTE	REPRODUCIBILIDAD
Metanol (MeOH)	0,25 ($X^{0,86}$) ^A
Etanol (EtOH)	0,27 ($X^{0,80}$)
Iso- propanol (iPA)	0,21 ($X^{0,71}$)
tert- Butanol (tBA)	0,20 ($X^{0,80}$)
n- Propanol (nPA)	0,17 ($X^{0,88}$)
MTBE	0,10 ($X^{0,95}$)
sec- Butanol (sBA)	0,17 ($X^{0,73}$)
DIPE	0,16 ($X^{0,71}$)
Iso- butanol (iBA)	0,19 ($X^{0,83}$)
ETBE	0,25 ($X^{0,79}$)
tert- Pentanol (tAA)	0,18 ($X^{0,55}$)
n- Butanol (nBA)	0,22 ($X^{0,30}$)
TAME	0,24 ($X^{0,69}$)
Oxígeno total	0,13 ($X^{0,83}$)

^A X es el % en masa promedio de los componentes.

14.2 Desviaciones - se encuentra en etapa de elaboración.

BIBLIOGRAFÍA

ASTM D 5599-95 Standard Test Method for Determination of Oxygenated by Gas Chromatography and Detection with Oxygen Selective Flame Ionization

Participaron en la elaboración de esta Norma: Ceballo, Carmen; Grimaldi, Martina; Jiménez, José; Mariñan, María Mercedes; Mejías, Mijica, Yasmina; Pedro; Piccone, Constantino; Silva, Beatriz; Socorro, Angela.

TABLA 1. Condiciones típicas de operación

Temperaturas, °C	
Inyector	250
Columna	50°C, durante 10 min, rampa 8°C/min hasta 250 °C
Detector metanizador	350 - 450
Reactor	850 - 1300
Flujos, mL/min	
Gas portador de la columna	1
Gases del detector	Aire: 300 Hidrógeno: 30
Gas auxiliar (para dopar, si disponible)	Hidrógeno: 0,6
Tamaño de muestra	0,1 - 1,0 OL
Relación de división de flujos	100 - 1

^A El tamaño de la muestra y la relación de división de flujos se deben de ajustar de manera tal que los oxigenados presentes en el intervalo de masa entre 0,1 y 20,0 % masa, salgan de la columna y puedan ser medidos linealmente por el detector. Cada laboratorio debe establecer y poder tener registros de las condiciones necesarias para mantener la linealidad para cada instrumento en particular. La falta de linealidad se observa con más frecuencia cuando se utiliza el OFID para muestras con altos niveles de compuestos oxigenados individuales, y se puede compensar bien sea disminuyendo el tamaño de la muestra, aumentando la relación de división de flujos, o diluyendo la muestra con una muestra de gasolina libre de oxigenados. En la mayoría de los casos, ha resultado satisfactorio utilizar un tamaño de muestra de 0,5 OL y una relación de división de flujos de 100:1.

Tabla 2. Compuestos Oxigenados: Tiempos de retención, Factores de respuesta relativos y Masas moleculares (según condiciones en Tabla 1)

COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	MASA MOLECULAR	FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS ^{A, B}	FACTORES DE RESPUESTA RELATIVOS ^{B, C}
Oxígeno disuelto	5,53	32,0	^D	^D
Agua	5,89	18,0	^D	^D
Metanol	6,45	32,0	0,70	0,98
Etanol	7,71	46,1	0,99	0,97
Isopropanol	8,97	60,1	1,28	0,96
<i>tert</i> - Butanol (tBA)	10,19	74,1	1,63	0,99
<i>n</i> - Propanol (nPA)	11,76	60,1	1,30	0,98
MTBE	12,73	88,2	1,90	0,97
<i>sec</i> - Butanol (sBA)	13,92	74,1	1,59	0,97
DIPE	14,53	102,2	2,26	1,00
Isobutanol (iBA)	15,32	74,1	1,64	0,99
ETBE	15,49	102,2	2,25	0,99
<i>tert</i> - Pentanol (tAA)	15,97	88,1	2,03	1,04
1,2- dimetoxietano	16,57	90,1	1,00	1,00
<i>n</i> - Butanol (nBA)	17,07	74,1	1,69	1,03
TAME	18,23	102,2	2,25	1,00

^A Basado en el porcentaje en masa del compuesto oxigenado

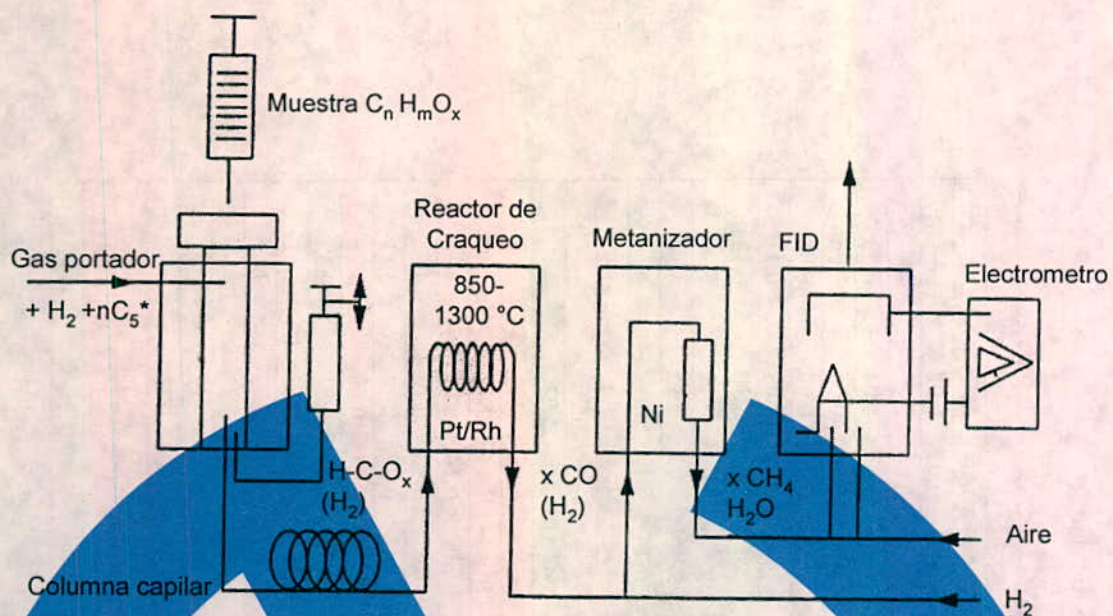
^B Relativo al 1,2- dimetoxietano

^C Basado en el porcentaje en masa del compuesto oxigenado

^D No determinado

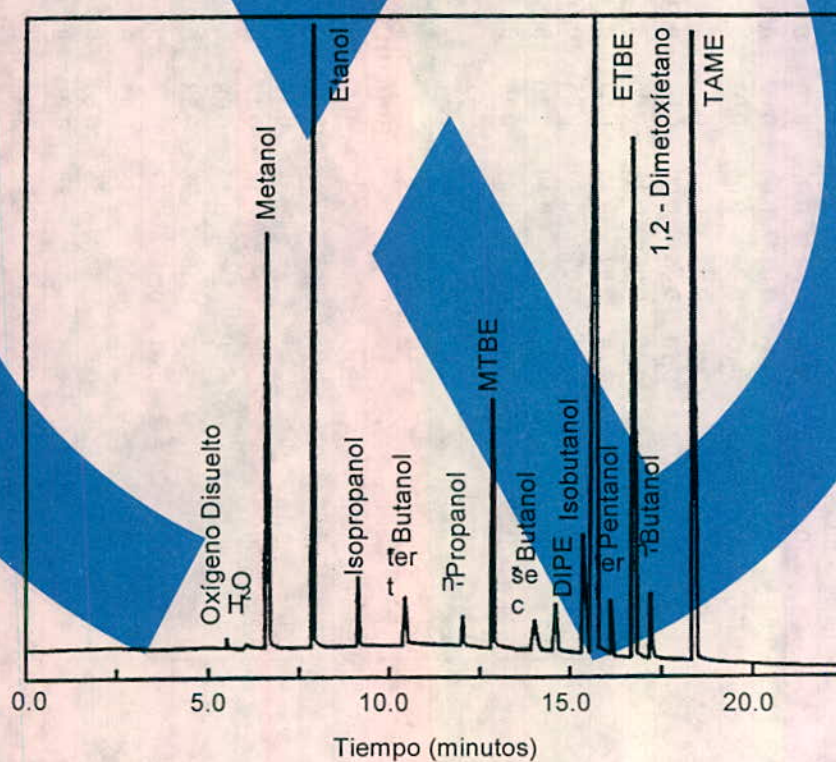
Tabla 3. Intervalos de Precisión determinados a partir de los datos del estudio cooperativo entre laboratorios

Componente % masa	REPETIBILIDAD											
	MeOH -- EtOH	-- iPA	-- tBA	-- nPA	-- MTBE	-- sBA	-- DIPE	-- iBA	-- ETBE	-- tAA	-- nBA	-- TAME -- Oxígeno total
0.20	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02
0.50	0.05	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.04	0.04	0.03
1.00	0.07	0.03	0.04	0.05	0.04	0.05	0.03	0.05	0.03	0.04	0.05	0.04
2.00	0.10	0.06	0.06	0.08	0.05	0.07	0.04	0.08	0.05	0.07	0.07	0.06
3.00	0.12	0.08	0.07	0.10	0.06	0.09	0.05	0.10	0.07	0.10	0.08	0.08
4.00	0.13	0.11	0.08	0.12	0.06	0.11	0.06	0.12	0.09	0.13	0.09	0.11
5.00	0.15	0.13	0.09	0.14	0.07	0.13	0.07	0.14	0.11	0.16	0.10	0.13
6.00	0.17	0.16	0.10	0.16	0.07	0.14	0.08	0.16	0.12	0.19	0.10	0.14
10.00	0.22	0.25	0.14	0.22	0.09	0.19	0.10	0.22	0.18	0.29	0.13	0.15
12.00	0.24	0.29	0.15	0.25	0.09	0.21	0.11	0.25	0.21	0.34	0.14	0.17
14.00	----	----	----	----	0.23	----	0.28	----	0.39	----	----	0.18
16.00	----	----	----	----	0.25	----	0.30	----	0.43	----	----	0.20
20.00	----	----	----	----	0.28	----	0.35	----	0.53	----	----	0.23
Componente % masa	REPRODUCIBILIDAD											
	MeOH -- EtOH	-- iPA	-- tBA	-- nPA	-- MTBE	-- sBA	-- DIPE	-- iBA	-- ETBE	-- tAA	-- nBA	-- TAME -- Oxígeno total
0.20	0.06	0.07	0.06	0.05	0.04	0.02	0.05	0.05	0.05	0.07	0.07	0.08
0.50	0.14	0.16	0.13	0.11	0.09	0.05	0.10	0.10	0.11	0.14	0.12	0.15
1.00	0.25	0.27	0.21	0.20	0.17	0.10	0.17	0.16	0.19	0.25	0.18	0.24
2.00	0.45	0.47	0.35	0.28	0.31	0.19	0.28	0.26	0.34	0.43	0.26	0.39
3.00	0.64	0.65	0.47	0.48	0.45	0.28	0.38	0.35	0.47	0.60	0.33	0.51
4.00	0.82	0.82	0.59	0.61	0.58	0.37	0.47	0.43	0.60	0.75	0.39	0.62
5.00	1.00	0.98	0.69	0.72	0.70	0.46	0.55	0.50	0.72	0.89	0.44	0.73
6.00	1.17	1.13	0.79	0.84	0.82	0.55	0.63	0.57	0.84	1.03	0.48	0.83
10.00	1.81	1.70	1.15	1.26	1.29	0.89	0.91	0.82	1.28	1.54	0.64	1.17
12.00	2.12	1.97	1.32	1.46	1.51	1.06	1.04	0.93	1.49	1.78	0.71	1.33
14.00	----	----	----	----	1.23	----	1.04	----	2.01	----	----	1.48
16.00	----	----	----	----	1.39	----	1.15	----	2.23	----	----	1.63
20.00	----	----	----	----	1.72	----	1.34	----	2.66	----	----	1.90



* Si es diseñado{

Figura 1. Esquema de un OFID



NOTA: Condiciones de operación de acuerdo a la Tabla 1.
Figura 2. Cromatograma de una mezcla oxigenada

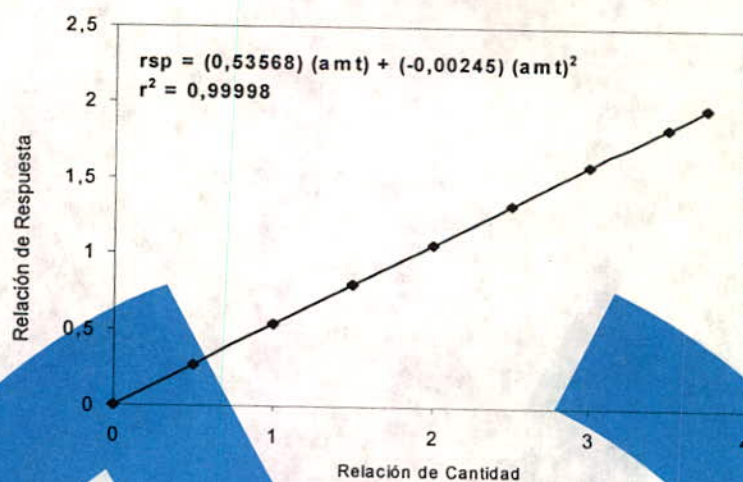


Figura 3. Ejemplo de ajuste de segundo grado a los Mínimos Cuadrados para el MTBE

COVENIN
3570:2000

CATEGORÍA
C

FONDONORMA

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12

Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12

CARACAS



publicación de: FONDONORMA

I.C.S: 75.080

ISBN: 980-06-2528-3

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Alcohol, di-iso-propil éter, etil-ter-butil éter, etanol, cromatografía de gases; gasolina, metanol, metil-ter-butil éter, oxigenado, ter-amil-metil éter, detección selectiva para oxígeno.