

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3609:2000**

**PETRÓLEO CRUDO
Y COMBUSTIBLES RESIDUALES.
DETERMINACIÓN DE NÍQUEL,
VANADIO Y HIERRO POR
ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN
ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO
INDUCTIVAMENTE (ICP).**



COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN
CT4 PETRÓLEO, GAS Y SUS DERIVADOS

FONONORMA
N° 2000-11

INSTITUTO VENEZOLANO DE NORMALIZACIÓN

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 **FONONORMA** en la reunión del Consejo Superior **N° 2000-11** de fecha **21/11/2000**.

En la elaboración de esta norma participaron las siguientes entidades: PDVSA-INTEVEP; PDVSA-C.R.P.; PDVSA-Exploración y Producción; PDVSA-DELTA VEN.

INDUCTIVAMENTE
ATÓMICA DE PLASMA
ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN
VANADIO Y HIERRO POR
DETERMINACIÓN DE FIGURAS
COMBUSTIBLES
ETIQUETADO



INSTITUTO VENEZOLANO DE NORMALIZACIÓN

NORMA VENEZOLANA
PETRÓLEO CRUDO Y COMBUSTIBLES
RESIDUALES. DETERMINACIÓN DE NIQUEL
VANADIO Y HIERRO POR ESPECTROMETRÍA
DE EMISIÓN ATÓMICA DEL PLASMA
ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP)

COVENIN
3609:2000

1. OBJETO

1.1 Este método de ensayo presenta dos procedimientos para la determinación de los elementos níquel, vanadio y hierro, en petróleo crudo y combustibles residuales, por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP).

1.2 Procedimiento de Ensayo A (Puntos 7 hasta 11 y 18 hasta 21)- El método utiliza el ICP para analizar muestras solubles en solvente orgánico. Este método emplea metales solubles en aceite para la calibración y no contempla la determinación cuantitativa de partículas insolubles.

1.3 Procedimiento de Ensayo B (Puntos 12 hasta 21) - El método utiliza el ICP para analizar muestras que se pueden descomponer con ácido.

1.4 Las escalas de concentración incluidas en estos métodos de prueba están determinadas por la sensibilidad de los instrumentos, la cantidad de muestra tomada para el análisis y el volumen de dilución. En la NOTA 5 se presenta información específica. Generalmente, los límites de concentración bajos se encuentran a unas cuantas décimas de un mg/kg. Los datos de precisión son aplicables para las escalas de concentración especificadas en la Sección 20.

1.5 Los valores establecidos en unidades SI deben ser tomados como norma. Los valores dados entre paréntesis son sólo para información.

1.6 Los valores establecidos bien sea en unidades SI o en unidades inglesas (libra-pulgada) deben ser usados independientemente para cada sistema ya que no son exactamente equivalentes.

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 aquellos 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 COVENIN

COVENIN 950-90 Petróleo crudo y sus derivados. Muestreo manual.

COVENIN 3009-93 Especificaciones de agua para reactivo

2.2 Otras Normas

Hasta tanto no se aprueben las Normas COVENIN correspondientes deben consultarse:

2.2.1 Normas ASTM

D 5185-97 Test Method for the Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.

E 135-99 Standard Terminology Relating to Analytical Chemistry for Metals, Ores and Related Materials

E 1479-99 Standard Practice for Describing and Specifying Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometers.

3 RESUMEN DE LOS PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO

3.1 Procedimiento de Ensayo A - Se disuelven aproximadamente 10 g de muestra en un solvente orgánico (**Advertencia-** Véase NOTA 1) para obtener una solución que contenga 10% (m/m) de muestra. La solución se nebuliza en el plasma y se miden, secuencialmente o simultáneamente, las intensidades de la luz emitida a longitudes de ondas características de los elementos. Las intensidades se relacionan con las concentraciones mediante el uso adecuado de los datos de calibración.

NOTA 1: Advertencia- Combustible. El vapor es nocivo.

3.2 Procedimiento de Ensayo B- Se pesa de 1 a 20g de muestra en un envase y se descompone con ácido sulfúrico concentrado (**Advertencia-** Véase NOTA 2) por calentamiento hasta sequedad. Se debe tener extremo cuidado en esta descomposición debido a que el humo del ácido es corrosivo y la mezcla es potencialmente inflamable. El carbón residual se quema por calentamiento a 525° C en una mufla. El residuo inorgánico se digiere con ácido nítrico (**Advertencia-** Véase NOTA 2), se evapora hasta sequedad, se disuelve en ácido nítrico diluido y se completa a volumen. La solución se nebuliza en el plasma de un espectrómetro de emisión atómica (ICP). Las intensidades de luz emitidas a longitudes de ondas características de los metales se miden secuencial o simultáneamente. Estas intensidades se relacionan con las concentraciones mediante el uso adecuado de los datos de calibración.

NOTA 2 - Advertencia- Veneno. Causa quemaduras graves. Es nocivo o fatal si se ingiere o se inhala.

4 IMPORTANCIA Y USO

4.1 Esta norma incluye dos procedimientos para la determinación del Ni, V, y Fe en petróleo crudo y aceites residuales.

4.2 Cuando los combustibles se queman, el vanadio presente en el combustible puede formar componentes corrosivos. El precio del petróleo crudo se puede establecer de acuerdo a las concentraciones de níquel, vanadio y hierro. En los procesos de refinación, el níquel y el vanadio presentes en bajos niveles en las fracciones de petróleo pueden desactivar los catalizadores.

5 PUREZA DE LOS REACTIVOS

5.1 Se deben utilizar reactivos grado químico en todas las pruebas. A menos que se indique lo contrario, se trata de que todos los reactivos estén conformes con las especificaciones del Comité de Reactivos Analíticos de la Sociedad Química Americana (ACS), donde tales especificaciones se encuentran disponibles. Se pueden utilizar otros grados de pureza, siempre y cuando se pruebe primero que el reactivo posee una pureza lo suficientemente alta como para permitir su uso sin perder la exactitud de la determinación.

5.2 Cuando se determinan metales en concentraciones menores que 1 mg/kg, se deben utilizar reactivos ultra puros.

5.3 Pureza del Agua- A menos que se indique lo contrario, la referencia al agua se debe entender como agua reactivo Tipo II, de acuerdo a lo especificado en la Norma Venezolana COVENIN 3009.

6 MUESTREO Y MANEJO DE LA MUESTRA

6.1 El objetivo del muestreo es obtener una porción representativa de la totalidad de la muestra, para ser utilizada en el ensayo. Por consiguiente, se deben tomar muestras de acuerdo con las instrucciones dadas en la Norma Venezolana COVENIN 950. Para facilitar la homogeneización, la muestra no debe ocupar más de dos tercios de la capacidad del recipiente que la contiene.

6.2 Antes de pesar, se agita manualmente el recipiente que contiene la muestra. Si la muestra no fluye fácilmente a temperatura ambiente, se calienta en un horno (de secado) a 80° C u otra temperatura apropiada.

PROCEDIMIENTO A DILUCIÓN EN SOLVENTE ORGANICO

7 EQUIPO

7.1 Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente- Es conveniente utilizar un espectrómetro secuencial o simultáneo, equipado con una antorcha de cuarzo y un generador de radio-frecuencia, para formar y mantener el plasma.

7.2 Nebulizador- El uso de un nebulizador apropiado para alto contenido de sólidos es opcional pero altamente recomendado. Este tipo de nebulizador minimiza la probabilidad de obstrucción. También se puede utilizar un nebulizador concéntrico de vidrio.

7.3 Bomba Peristáltica- Esta bomba se requiere cuando se utilizan nebulizadores no aspiradores, y es opcional para los nebulizadores aspiradores. La bomba debe alcanzar una tasa de flujo entre 0,5 y 3 mL/min. La tubería de la bomba debe resistir al menos 6 horas de exposición al solvente orgánico. Se recomienda una tubería de copolímero fluorelastómero (VITON).

7.4 Recipientes para la Solución de la Muestra- Se pueden utilizar frascos o botellas de vidrio o plástico con tapas a rosca y con una capacidad entre 50 y 100 mL. Se recomiendan botellas de vidrio de cien mililitros.

8 REACTIVOS

8.1 Solvente de dilución- Se pueden utilizar mezclas de xilenos, o-xileno, tetralina y mezclas de solventes parafínicos y aromáticos. La pureza de los solventes puede afectar la exactitud analítica cuando la muestra contiene elementos a bajas concentraciones (mg/kg).

8.2 Aceite Mineral- Un aceite de alta pureza como el aceite blanco U.S.P.

8.3 Patrones Organometálicos- Se pueden utilizar patrones organometálicos multielementos previamente preparados a concentraciones iguales o mayores de 100 mg/kg en cada elemento.

8.4 Patrón Interno- Cuando se utilice la técnica de Patrón Interno, se requieren compuestos organometálicos, siendo los más comúnmente usados los de Cadmio (Cd), Cobalto (Co) e Itrio (Y).

8.5 Muestra de control de calidad (CC)- Preferiblemente, son porciones líquidas de petróleo que sean estables y representativas del tipo de muestras que se desean analizar. Estas muestras de control de calidad pueden utilizarse para verificar la validez del procedimiento de ensayo utilizado. Su aplicación se describe en la sección 19 y en el anexo B.

9 PREPARACIÓN DE LOS PATRONES Y MUESTRAS

9.1 Blanco- Se prepara una solución de blanco diluyendo aceite mineral con solvente de dilución. La concentración del aceite mineral debe ser 10% (m/m). Se mezcla bien antes de usarla.

9.2 Patrón de verificación - Se prepara un patrón de verificación que contenga concentraciones de cada elemento aproximadamente igual a las esperadas en las muestras, para ello se usan patrones organometálicos, aceite mineral y solvente de dilución. La concentración total en aceite (Véase Nota 3) debe ser de 10% (m/m).

9.3 Muestra de ensayo- Se pesa en un recipiente una porción de muestra bien mezclada y, según la dilución que se requiera, se agrega suficiente solvente de dilución y si es necesario, el aceite mineral, de manera que el contenido total en aceite sea 10% (m/m). Se mezcla bien.

9.4 Patrón de calibración- Se preparan patrones de calibración de los elementos Vanadio, Níquel y Hierro, en el intervalo útil de trabajo. Se combinan el patrón organometálico (Véase 8.3), el solvente de dilución y si es necesario, el aceite mineral, de manera que el contenido total en aceite sea 10% (m/m).

NOTA 3: El contenido total de aceite corresponde a la suma de las diferentes combinaciones de los componentes diferentes al solvente de dilución, es decir: patrón de calibración, patrón interno, muestra y aceite mineral. Esta combinación de componentes debe estar al 10 % en la solución final. Para ejemplos de preparación de patrones de calibración, véase el Anexo A.

9.5 Patrones de calibración con Patrón Interno- Cuando se utilice la técnica del Patrón Interno, se añade el Patrón Interno al Patrón de Calibración y a la muestra, antes de efectuar la dilución con el solvente. Debe asegurarse que la concentración total en aceite sea 10% (m/m). Como alternativa, el patrón interno se puede incluir en el solvente de dilución.

9.6 Muestra de control de calidad (CC) - En un recipiente, se pesa una porción bien mezclada de la muestra de control, se agrega suficiente solvente de dilución y si es necesario, el aceite mineral, de manera que el contenido total en aceite sea 10% (m/m). Se mezcla bien.

10 PREPARACIÓN DEL EQUIPO

10.1 Para operar el instrumento ICP se debe consultar las instrucciones del fabricante. Este método de prueba asume que se han seguido buenos procedimientos de operación. Las diferencias de diseño entre instrumentos hace que sea poco práctico especificar los parámetros requeridos

10.2 Los parámetros de operación adecuados se deben introducir en el archivo de trabajo del instrumento, de manera que se puedan determinar los elementos deseados. Estos parámetros incluyen: (1) elemento, (2) longitud de ondas analítica, (3) corrección del fondo de longitud de ondas (opcional), (4) factores de corrección de interelementos (véase 10.3), (5) tiempo de integración de 1 hasta 10 s, (6) de dos a cinco integraciones (repetitivas) consecutivas. Las longitudes de onda sugeridas aparecen en la Tabla 1.

TABLA 1. Elementos determinados y longitudes de onda sugeridas

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA, nm
Hierro	259,94; 238,20
Níquel	231,60; 216,56
Vanadio	292,40; 310,22

Estas longitudes de onda son sugeridas y no representan todas las alternativas posibles^A.

^A Winge, R. K., Fassel, V. A., Petersom, V. J., y Floyd, M. A. "Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: An Atlas of Spectral Information", Elsevier, NY, 1985.

10.3 Interferencias Espectrales- Se deben revisar todas las interferencias espectrales esperadas para los elementos. Si es necesario hacer correcciones de interferencia, se sigue la guía de operaciones del fabricante para determinar y aplicar los factores de corrección.

10.3.1 Las interferencias espectrales se pueden evitar mediante la selección apropiada de las longitudes de onda analíticas. Si las interferencias espectrales no pueden evitarse, se deben hacer las correcciones necesarias mediante el uso del programa de la computadora suministrado por el fabricante del equipo o mediante el método empírico descrito en el Método de Ensayo ASTM D 5185.

10.4 Para operar con solventes orgánicos, se debe consultar las instrucciones del fabricante del equipo.

10.5 Durante el calentamiento del equipo, se aspira la solución de blanco. Se revisa si hay depósitos de carbón en la antorcha. Cuando ocurra formación de carbón, se reemplaza la antorcha y se ajustan las condiciones de operación para corregir el problema.

10.5.1 La formación de carbón en la antorcha puede provenir del ajuste inadecuado de las tasas de flujo del argón y/o de la solución, o por la colocación del tubo inyector de la antorcha muy cerca de las espiras de carga. Los depósitos de carbón pueden invalidar una calibración y extinguir el plasma.

11 CALIBRACIÓN Y ANÁLISIS

11.1 La calibración se debe realizar al comienzo del análisis de cada lote de muestras, utilizando la solución de blanco y los patrones de calibración.

11.2 Se utiliza el patrón de verificación para determinar si la calibración para cada elemento es exacta. Cuando el resultado obtenido para el patrón de verificación no se encuentre dentro de $\pm 5\%$ de la

concentración esperada para cada elemento, se debe tomar la acción correctiva y repetir la calibración.

11.3 Las soluciones de muestras se analizan de la misma manera que los patrones de calibración (es decir, el mismo tiempo de integración, condiciones de plasma, etc.). Las concentraciones se calculan multiplicando la concentración encontrada para la solución de la muestra por el factor de dilución (ver 18.1.1). El cálculo de las concentraciones se puede realizar de manera manual, o por computadora cuando está disponible. En caso de utilizar el patrón interno los cálculos de concentración se realizan según se indica en 18.1.2.

11.4 Cuando las intensidades medidas para la solución de la muestra exceden las intensidades correspondientes al intervalo de calibración, se puede incluir un patrón de concentración mayor para asegurar que la curva de calibración es lineal a la concentración del elemento encontrada en la solución de la muestra, o diluir la solución de la muestra con el blanco, y volver a analizar.

11.5 El patrón de verificación se debe analizar después de cada cinco muestras. Si algún resultado no se encuentra dentro de $\pm 5\%$ de la concentración esperada, se debe tomar la acción correctiva, repetir la calibración, y analizar nuevamente las soluciones de las muestras, a partir del último valor aceptable del patrón de verificación.

11.6 El uso de la corrección de fondo espectral es altamente recomendado, especialmente cuando las soluciones de la muestra contienen bajas concentraciones de los elementos (generalmente menos de 1 mg/kg). Cuando las concentraciones son bajas, los cambios de fondo, que pueden resultar de la variabilidad en la composición de las soluciones de las muestras, pueden afectar la exactitud del análisis. Las correcciones de fondo reducen los errores debidos a las variaciones de intensidades del fondo.

PROCEDIMIENTO B DESCOMPOSICIÓN DE LA MUESTRA CON ÁCIDO

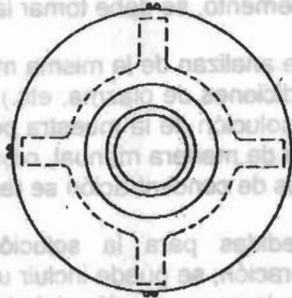
12 EQUIPO

12.1 Véase desde 7.1 hasta 7.4.

12.2 **Equipo de descomposición de muestra (opcional)**- Este equipo se muestra en la Figura 1. Consiste en un vaso de precipitado de sílice o borosilicato de 400 mL, una cámara de aire (Fig. 2) que reposa en una plancha de calentamiento y una lámpara infrarroja de 250 watt, suspendida a 1 pulgada (2,54 cm) por encima de la cámara de aire. El voltaje aplicado a la lámpara se controla mediante un transformador variable.



Figura 1. Equipo de descomposición



Todas las partes son de aluminio calibre-16 (0,060 pulgadas, 1.5 mm). Todas las dimensiones señaladas en esta figura son en pulgadas.

FIG. 2 Cámara de Aire

12.3 Material de vidrio- Vasos de precipitado de sílice o borosilicato de 400 mL, balones volumétricos de diferentes capacidades y pipetas de diferentes capacidades. Cuando se determinan concentraciones por debajo de 1 mg/kg, toda el material de vidrio debe limpiarse profundamente y enjuagarse con agua.

12.4 Horno de Mufla Eléctrico- Debe poder mantener una temperatura de 525 ± 25 °C y tener suficiente capacidad para acomodar los vasos de precipitados de 400 mL. La posibilidad de contar con un sistema de purga de oxígeno puede ser ventajoso, aunque es opcional.

12.5 Baño de vapor (opcional).

12.6 Plancha de calentamiento de temperatura controlada (opcional).

13 REACTIVOS

13.1 Soluciones Patrón acuosas, Patrones acuosos individuales con concentraciones de vanadio, níquel y hierro en 1000 mg/L.

13.2 Acido Nítrico, (HNO₃) concentrado.

13.3 Acido Nítrico (1+1)- Se agrega, cuidadosamente y agitando continuamente, un volumen de ácido nítrico concentrado a un volumen igual de agua.

13.4 Acido Nítrico Diluido (19+1)- Se agrega, cuidadosamente y agitando continuamente, un volumen de ácido nítrico concentrado a 19 volúmenes de agua.

13.5 Acido Sulfúrico- (H₂SO₄) concentrado.

14 PREPARACIÓN DE PATRONES Y MUESTRAS DE CONTROL DE CALIDAD

14.1 Blanco Patrón - Ácido nítrico diluido (19+1).

14.2 Patrón multielemento- Utilizando las soluciones acuosas de patrón, se prepara un patrón multielemento que contenga concentraciones iguales o mayores de 100 mg/L de cada elemento.

14.3 Patrón de calibración- El patrón multielemento se diluye con ácido nítrico diluido. Se preparan patrones de calibración de cada uno de los elementos Vanadio, Níquel y Hierro, en el intervalo útil de trabajo.

14.4 Patrón de verificación- Los patrones para verificar la calibración se preparan de la misma manera que el patrón de calibración, y en las concentraciones que sean típicas de los elementos presentes en las muestras que se estén analizando.

14.5 Muestra de control de calidad (CC)- Se debe seguir el procedimiento indicado en la sección 15, usando la muestra de control de calidad.

15 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

15.1 En un vaso de precipitado, se pesa una cantidad de muestra que se estima contenga entre 0,0025 y 0,12 mg de cada elemento que se va a determinar. Una masa típica es 10 g (Véase Nota 4). Se agregan 0,5 mL de H₂SO₄ por cada gramo de muestra.

NOTA 4: En caso de muestras con concentraciones muy bajas, se puede mineralizar hasta un máximo de 100 g. Se recomienda que las mineralizaciones se hagan en incrementos de 10 g. No es necesario destruir toda la materia orgánica cada vez antes de agregar cantidades adicionales de muestra y ácido. Por el contrario, cuando se determinen concentraciones más altas, se pesa una menor cantidad de muestra según corresponda.

15.2 Paralelamente, se preparan los blancos de reactivos utilizando la misma cantidad de ácido sulfúrico que la utilizada para la mineralización de la muestra. Se realizan todos los pasos especificados en esa sección.

NOTA 5: Precaución- Los blancos de reactivos son críticos cuando se determinan concentraciones por debajo de 1 mg/kg. Para simplificar el análisis, se preparan con el mismo volumen de ácido y las mismas diluciones empleadas en la preparación de las muestras. Por ejemplo, si se descomponen 20 g de muestra, se agregan 10 mL de ácido sulfúrico para el blanco de reactivo.

15.3 El uso de un equipo con cámara de aire (Fig. 2), para minimizar salpicaduras y formación de espuma durante el ataque de la muestra con el ácido, es opcional. Se coloca el vaso de precipitado en la cámara de aire, la cual debe estar bajo una campana de extracción. La plancha de calentamiento debe encontrarse apagada en este momento. Se calienta suavemente desde la parte superior con la lámpara infrarroja (Fig. 1), mientras se agita la muestra con una varilla de vidrio. Durante la mineralización, (indicada por la espuma), se controla el calor de la lámpara infrarroja para mantener estable la emisión de vapores. Se debe mantener una atención constante sobre cada muestra hasta que pasen todos los riesgos de salpicadura y espuma. Luego, se aumenta gradualmente la temperatura de la plancha y de la lámpara hasta que la mezcla se reduzca a carbón.

15.4 Si no se utiliza el equipo con cámara de aire, la muestra con el ácido se calienta en una plancha de calentamiento con control de temperatura. Como se describe en 15.3, se observa la reacción de mineralización y se ajusta adecuadamente la temperatura de la plancha.

NOTA 6: Precaución: El ácido sulfúrico concentrado caliente y fumante es un ácido oxidante muy fuerte. El analista debe trabajar en un lugar bien ventilado y, utilizar guantes de goma y una máscara apropiada para protegerse de las salpicaduras del ácido.

15.5 La muestra se coloca en el horno de mufla mantenido a $525 \pm 25^\circ$ C. Se introduce una corriente de oxígeno muy suave (opcional) dentro del horno para acelerar la oxidación. Se continúa calentando hasta que el carbón desaparezca.

15.6 El residuo inorgánico se disuelve lavando las paredes del vaso con 10 mL, aproximadamente, de HNO₃ 1+1 y se digiere en un baño de vapor durante 15 a 30 min. Luego, se transfiere a la plancha de calentamiento y se evapora suavemente hasta que comience a secarse.

15.7 Se lavan las paredes del vaso con 10 mL, aproximadamente, de ácido nítrico diluido y se digiere en un baño de vapor hasta que todas las sales estén disueltas. Se deja enfriar, luego se transfiere cuantitativamente a un volumétrico de volumen adecuado y se completa su volumen con ácido nítrico diluido. Esta es la solución de la muestra.

16 PREPARACIÓN DEL EQUIPO

16.1 Véanse las secciones 10.1 a 10.3.

17 CALIBRACIÓN Y ANÁLISIS

17.1 Véase la sección 11.

17.2 Se analiza el blanco de reactivos (Véase 15.2) y los resultados obtenidos con las soluciones de las muestras se corrigen sustrayéndoles el resultado del blanco de reactivos.

18 CÁLCULOS

18.1 Para el Procedimiento A, la concentración de cada elemento en la muestra se **calcula utilizando** las siguientes ecuaciones:

18.1.1 Sin Patrón Interno

$$\text{concentración del elemento, mg/kg} = C \times F \quad (1)$$

donde:

C = concentración del elemento en la solución de la muestra, mg/kg, y

F = factor de dilución.

18.1.2 Con Patrón Interno

El equipo realiza el cálculo de intensidades para cada elemento mediante la siguiente ecuación:

$$I(\text{Re}) = (I(e) - I(\text{Be})) / I(\text{is}) \quad (2)$$

Donde:

I(Re) = Relación de intensidad para el elemento e,

I(e) = Intensidad para el elemento e,

I(Be) = Intensidad del blanco para el elemento e,

I(is) = Intensidad del Patrón Interno.

Adicionalmente, calcula la concentración del elemento en la muestra. Generalmente, el software del instrumento permite realizar automáticamente el cálculo de dicha concentración.

18.2 Para el Procedimiento B, la concentración para cada elemento en la muestra se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{concentración del elemento, mg/kg} = (C \times V \times F) / W \quad (2)$$

donde:

C = concentración del elemento en la solución de la muestra (corregida para la concentración determinada en el blanco de reactivos), m/L.

V = volumen de la solución de la muestra, mL.

F = factor de dilución, y

W = masa de la muestra, g.

19 CONTROLES DE CALIDAD

19.1 La veracidad de los resultados se puede confirmar mediante el análisis de una **muestra de control** de calidad (secciones 9.5 para el procedimiento A, o 14.5 para el procedimiento B). El **Anexo B** se puede usar como guía para establecer un sistema de control y aseguramiento de la **calidad de los resultados**.

20 REPORTE

20.1 Las concentraciones se reportan en mg/kg, con tres cifras significativas.

21 PRECISIÓN Y SESGO

21.1 Precisión- La precisión de estos procedimientos se determinó mediante el análisis estadístico de resultados de ensayos entre laboratorios. En este estudio, para el Procedimiento A (sin Patrón Interno), participaron once laboratorios. Las mezclas de xilenos, el o-xileno y la tetralina se utilizaron exitosamente como solventes de dilución. Uno de los participantes observó que cuando se utiliza kerosene se desarrolla un precipitado en algunos minutos. Todos los laboratorios utilizaron una bomba peristáltica. Aproximadamente la mitad de ellos utilizó un nebulizador de alto contenido de sólidos y el resto utilizó corrección de fondo. Para el Procedimiento B, participaron ocho laboratorios. Todos los laboratorios, menos uno, utilizaron una bomba peristáltica. La mayoría de los laboratorios no utilizó nebulizador para alto contenido de sólidos. Aproximadamente la mitad de los laboratorios utilizó corrección de fondo. Las pruebas se realizaron con siete muestras (cuatro aceites residuales y tres petróleos crudos). El patrón NIST SRM 1618 fue uno de los aceites residuales y el NIST SRM 8505, uno de los petróleos crudos.

21.1.1 Repetibilidad- La diferencia entre los resultados de dos ensayos, realizados por el mismo operador y con el mismo equipo, bajo condiciones de operación constantes y correctas y con muestras idénticas, podrían exceder, a largo plazo, los valores indicados en las Tablas 2 y 3, sólo en un caso de veinte.

21.1.2 Reproducibilidad- La diferencia entre dos resultados únicos e independientes, obtenida por diferentes operadores, en diferentes laboratorios, con muestras idénticas y bajo condiciones de operación constantes y correctas, podría exceder, a largo plazo, los valores indicados en las Tablas 4 y 5, sólo en un caso de veinte.

21.2 Sesgo- El sesgo fue evaluado a partir de los resultados obtenidos con las dos muestras NIST. Para los procedimientos A (sin Patrón Interno) y B, la diferencia entre los valores encontrados para V y Ni y los respectivos valores esperados, no es mayor que la repetibilidad del método. Para el Fe, no se dispone de material de referencia, por lo que no se pudo determinar sesgo.

BIBLIOGRAFÍA

ASTM D 5708-95^a --Standard Test method for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and %Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry. Vol. 05.03, 2000.

Participaron en la elaboración de esta norma: Ceballos, Carmen; Fraile, Rebeca; Grimaldi, Martina; Margarelli, Nicole; Mejias, Pedro.

Elemento	Procedimiento	Repetibilidad (mg/kg)	Reproducibilidad (mg/kg)
Vanadio	A	10	10
	B	10	10
Hierro	A	10	10
	B	10	10

Tabla 2. Repetibilidad

Elemento	Escala de concentración Mg/kg	Método de Prueba	Repetibilidad
Vanadio	50-500	A	$0,07X^{0,88}$
		B	$0,02X^{1,1}$
Níquel	10-100	A	$0,01X^{1,3}$
		B	$0,02X^{1,2}$
Hierro	1-10	A	$0,22X^{0,30}$
		B	$0,23X^{0,67}$

X = concentración común, mg/kg.

Tabla 3. Repetibilidad calculada (mg/kg) a concentraciones seleccionadas (mg/kg)

Elemento	Método de Prueba	Concentración				
		1	10	50	100	500
Vanadio	A			2,2	4,0	17
	B			1,5	3,2	19
Níquel	A		0,20	1,6	4,0	
	B		0,32	2,2	5,0	
Hierro	A	0,22	0,44			
	B	0,23	1,08			

X = concentración común, mg/kg.

Tabla 4. Reproducibilidad

Elemento	Escala de concentración mg/kg	Método de Prueba	Reproducibilidad
Vanadio	50-500	A	$0,12X^{1,1}$
		B	$0,41X^{0,78}$
Níquel	10-100	A	$0,10X^{1,1}$
		B	$0,05X^{1,3}$
Hierro	1-10	A	$0,68X^{0,35}$
		B	$0,91X^{0,51}$

X = concentración media, mg/kg.

Tabla 5. Reproducibilidad calculada (mg/kg) a concentraciones seleccionadas (mg/kg)

Elemento	Método de Prueba	Concentración				
		1	10	50	100	500
Vanadio	A			8,9	19	112
	B			7,4	16	93
Níquel	A		2,5	8,7	15	
	B		1,0	8,1	20	
Hierro	A	0,68	1,5			
	B	0,91	2,9			

X = concentración común, mg/kg.

**ANEXO A
(informativo)**

Ejemplos de preparación de patrones de calibración

Concentración (µg/g)	Peso del estándar organometálico de 200 mg/kg (g)	Peso del aceite mineral (g)	Peso del solvente de dilución (g)
1	0,25	4,75	45
2	0,50	4,50	45
5	1,25	3,75	45
10	2,50	2,50	45
20	5,00	0,00	45

ANEXO B
(informativo)

B.1 CONTROL DE CALIDAD

B1.1 El funcionamiento del instrumento y ejecución del procedimiento, así como la veracidad de los resultados, se pueden verificar mediante el análisis de una muestra de control de calidad (CC).

B1.2 Antes de iniciar el control del proceso, es necesario determinar el valor promedio y los límites de control de la muestra de control de calidad (CC)^{A, B, C}.

B1.3 Los resultados de la muestra de control de calidad se deben registrar y analizar mediante un gráfico de control u otra técnica estadísticamente equivalente, para verificar el estado del control estadístico de todo el proceso que interviene en el ensayo^{A, B, C}.

B1.4 Cuando algún dato esté fuera de control, se debe investigar la causa que lo originó. Dependiendo del resultado de esta investigación, pudiera ser necesario recalibrar el instrumento.

B1.5 En ausencia de requerimientos implícitos dados en el método de ensayo, la frecuencia del control de calidad dependería de lo crítico de la calidad en la medida, la estabilidad demostrada del proceso del ensayo, y los requerimientos del cliente. Generalmente, la muestra de control de calidad se analiza cada día con las muestras de rutina. La frecuencia del control de calidad se debe incrementar si diariamente se analiza un gran número de muestras. Sin embargo, cuando se demuestra que el método está bajo control estadístico, se puede reducir la frecuencia del ensayo de control de calidad. Para asegurar la calidad de los datos, la precisión para la muestra de control de calidad se debe evaluar frente a la precisión del método^B.

B1.5 Se recomienda, en lo posible, que el tipo de muestra de control de calidad regularmente evaluada, sea representativa del material analizado rutinariamente. El material de muestra de control de calidad debe ser homogéneo y estable bajo las condiciones seleccionadas para su almacenamiento, y se debe asegurar que exista un suplidor por el período de uso requerido.

A) ASTM D6299: Applying SQA techniques to evaluate analytical system performance.

B) ASTM D XXXX: Total Quality Assurance in the Petroleum and Lubricant Testing Laboratories.

C) ASTM MNL 7: Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis 6th Ed.

COVENIN
3609:2000

CATEGORÍA
C

FONDONORMA
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Tel. 575.41.11 Fax: 574.13.12
CARACAS

publicación de:



FONDONORMA

I.C.S: 75.080

ISBN: 980-06-2620-4

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Petróleo crudo, combustible residual, espectroscopia, hierro, níquel, vanadio.