

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRE Y ESTABILIDAD DE
RESULTADOS DE ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS DE GAS NATURAL
EN LA UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD, LABORATORIO SANTA
ROSA, DISTRITO ANACO**

**REALIZADO POR:
HECTOR RUBEN CARREÑO LAREZ**

**Trabajo de grado presentado ante la universidad de oriente como
requisito parcial para optar al titulo de INGENIERO QUÍMICO**

Puerto La Cruz, junio de 2011

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRE Y ESTABILIDAD DE
RESULTADOS DE ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS DE GAS NATURAL
EN LA UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD, LABORATORIO SANTA
ROSA, DISTRITO ANACO**

ASESORES

Ing. Quím. Alexis Cova, M.Sc.

Asesor académico

Ing. Quím. Mavelly Mendoza

Asesor industrial

Puerto La Cruz, junio de 2011

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRE Y ESTABILIDAD DE
RESULTADOS DE ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS DE GAS NATURAL
EN LA UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD, LABORATORIO SANTA
ROSA, DISTRITO ANACO**

JURADO CALIFICADOR

Ing. Quím. Alexis Cova, M.Sc.

Asesor académico

Ing. Quím. Osvaldo Ochoa

Jurado Principal

Ing. Quím. Ana Rita Colmenares, Ph.D.

Jurado Principal

Puerto La Cruz, junio de 2011

RESOLUCIÓN

De acuerdo al artículo 41 del reglamento de trabajo de grado:

“Los trabajos de grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y solo podrán ser utilizados para otros fines, con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo quien lo participará al Consejo Universitario



DEDICATORIA

A mi valiosa madre Rita Larez, a ella le debo la vida y todo lo que soy ahora, a ella por ser un ejemplo a seguir, a ella por demostrar que si se puede ser madre y padre a la vez, a ella por ser mi mayor motivación, a ella por todos esos momentos gratos que pasamos juntos en familia, a ella por sus consejos, a ella por siempre creer y confiar en mí, a ella por sus sacrificios, a ella por los regaños y las lagrimas, a ella porque siempre está allí para mí, a ella por su amor incondicional... gracias madre.

A mis queridos hermanos, pilares fundamentales en mi vida..... más que hermanos amigos. Lucdimar gracias por los momentos alegres que hemos vivido y que seguiremos teniendo, gracias por darle un miembro más a nuestra familia... Santiaguito. Gracias por tu cariño incondicional, por tus consejos y tus cuidados, estoy orgulloso de tus logros. Héctor Eduardo... manito, gracias por ser esa personita que siempre está allí para hacernos reír.

A mí querida abuela Dionicia Rojas, gracias por tanto amor, por tus bendiciones, por tus abrazos cuando lo he necesitado.

A toda mi familia...

AGRADECIMIENTOS

A mi madre Rita Larez, gracias por tu amor incondicional y todo tu esfuerzo. A mis hermanos Lucdimar y Hector Eduardo, gracias por estar a mi lado en los momentos difíciles y por su alegría. A mi abuela Dionicia Rojas, gracias por siempre creer en mí y por tus consejos.

A mi compañera fiel Rosangeles Márquez, mi compañera de batalla en los últimos dos años. Gracias por tu amor y apoyo ilimitado, gracias por soportarme y tenerme paciencia. Gracias por estar siempre cuando te necesito. Gracias por tus consejos certeros y por hacerme reír siempre.

A mí gran amigo y hermano Keryn Kim, gracias por estar allí en los momentos buenos y no tan buenos, por los consejos, por tu amistad y apoyo absoluto. A mis amigos Ricardo Cortez, Mariuska Hernández, Mariannis Hernández, Adriana Suárez y Atamaika García, gracias por sus consejos y los buenos momentos que hemos compartido juntos

A mi madre putativa Isol Castillo, gracias por tu cariño por tu alegría, gracias por estar siempre allí y por tener siempre abiertas las puertas de tu casa para mí.

A la Sra. Udelirde Chacon, gracias por abrirme las puerta de su casa. Gracias por sus consejos y palabras de alientos en los momentos difíciles. Gracias por su paciencia y por su ayuda.

A la Universidad de Oriente por la oportunidad de formarme como profesional de esta importante casa de estudio.

A mi tutor académico, Ing. Alexis Cova, gracias por la enseñanza y la oportunidad.

A mi tutor Industrial, Ing. Mavelly Mendoza, gracias por el apoyo y la colaboración que me brindaste para desarrollar este trabajo. Éxitos y felicidad para ti y los tuyos. Al personal de la Unidad de Control de Calidad Santa Rosa que me permitió iniciarme como profesional.

RESUMEN

En este trabajo se determinó la incertidumbre asociada a los análisis cromatográficos de gas natural y la estabilidad del método con el cual se ejecutan los ensayos en la Unidad de Control de Calidad, laboratorio Santa Rosa del distrito Anaco. Para efectuar la determinación de este parámetro se partió inicialmente con la identificación de las posibles fuentes que aportan valor significativo a la incertidumbre, reflejando estas últimas en un diagrama de causa y efecto, que posteriormente permitió definir cuáles de las componentes verdaderamente influían en el proceso metrológico. Se calculó individualmente el valor de incertidumbre estándar de cada componente, así como la incertidumbre combinada, la cual se multiplicó por un factor de cobertura “k”, para conformar la incertidumbre expandida. Una vez que se estimó la incertidumbre de cada componente, se realizó un balance de éstas, basándose en el diagrama de Pareto, aquí se verificó cuál de las fuentes tiene mayor contribución a la incertidumbre combinada del sistema. Se llevó a cabo además un estudio de repetibilidad y reproducibilidad, basado en el análisis de varianza o ANOVA, pretendiendo determinar si existe variación en el sistema de medición y al mismo tiempo definir los responsables de tales variaciones. Este estudio se realizó al mensurado de los componentes metano, etano y propano; al final del estudio los resultados arrojaron que el sistema de medición no es aceptable, siendo las causas que influyen en la inestabilidad del proceso, la falta de entrenamiento de los operadores, inconsistentes condiciones de reproducibilidad y la deriva del equipo de medición. Una vez establecidos y comprobados empíricamente los procedimientos para el cálculo de incertidumbre y estabilidad de resultados, se procedió a la elaboración de instructivos de trabajo así como de hojas de cálculo, garantizando así la automatización del sistema de medición.

CONTENIDO

RESOLUCIÓN	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN	vii
CONTENIDO	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Reseña histórica de la empresa	1
1.2. Descripción general del área de estudio y del proceso	3
1.2.1. Ubicación geográfica	3
1.2.2. Estructura y organización	4
1.2.3. Política de calidad	5
1.3. Planteamiento del problema	5
1.4. Objetivos	8
1.4.1. Objetivo general	8
1.4.2. Objetivos específicos	8
CAPÍTULO 2: MARCO TEORICO	9
2.1. Antecedentes	9
2.2. Incertidumbre de medición	11
2.2.1. Definición de la incertidumbre	11
2.2.2. Evaluación de la incertidumbre	12
2.2.3. Informe de la incertidumbre	37
2.3. Estudios de repetibilidad y reproducibilidad (r&R)	39
2.3.1. Método de análisis de varianza (ANOVA)	40
2.4. Cromatografía	46

2.4.1. Definición y clasificación.....	46
2.4.2. Cromatografía de gas.....	50
2.5. Gas natural	51
2.5.1. Clasificación del gas natural.....	52
2.5.2. Ventajas del gas natural.....	53
CAPÍTULO 3: DESARROLLO DEL PROYECTO.....	54
3.1. Identificación de las fuentes de incertidumbre asociada al proceso análisis cromatográfico de gas natural mediante diagramas de causa y efecto	54
3.1.1. Definición del procedimiento y del modelo matemático.....	54
3.1.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre.....	55
3.2. Valoración de cada fuente de incertidumbre empleando las herramientas estadísticas de los sistemas de medición.....	57
3.2.1. Cuantificación de la incertidumbre estándar, $u_A(x_i)$	58
3.2.2. Cuantificación de la incertidumbre combinada, $u_c(y)$	61
3.2.3. Cuantificación de la incertidumbre expandida, $U(y)$	63
3.2.4. Balance de incertidumbres.....	64
3.3. Análisis de la estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural mediante una prueba de repetibilidad y reproducibilidad...	65
3.4.1. Construcción de la tabla ANOVA	66
3.4.2. Estimación de la variación del sistema de medida	70
3.4. Elaboración de una instrucción de trabajo para la estimación de incertidumbre y estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural	72
3.5. Diseño de una hoja de cálculo de incertidumbre y estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural	73
3.5.1. Hoja de cálculo para la determinación de incertidumbre de medición asociada al análisis de gas natural por cromatografía de gas	74

3.5.2. Hoja de cálculo para la prueba de repetibilidad y reproducibilidad del método de ensayo de gas natural por cromatografía de gas.....	77
CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	79
4.1. Discusión de resultados.....	79
4.1.1. Identificación de las fuentes de incertidumbre asociada al proceso análisis cromatográfico de gas natural mediante diagramas de causa y efecto.....	79
4.1.2. Valoración de cada fuente de incertidumbre empleando las herramientas estadísticas de los sistemas de medición.....	81
4.1.3. Análisis de la estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural mediante una prueba de repetibilidad y reproducibilidad.....	92
4.1.4. Elaboración de una instrucción de trabajo para la estimación de incertidumbre y estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural.....	97
4.1.5. Diseño de una hoja de cálculo de incertidumbre y estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural.....	98
4.2. CONCLUSIONES.....	104
4.3. RECOMENDACIONES.....	105
BIBLIOGRAFÍA.....	107
ANEXO A: Balances de incertidumbres calculados a las condiciones reales de operación y a las condiciones simuladas.....	111
ANEXO B: Estudio de repetibilidad y reproducibilidad.....	114
ANEXO C: Resultados de análisis cromatográficos de gas natural usados para el cálculo de la incertidumbre estándar por repetibilidad.....	118
ANEXO D: Resultados de análisis cromatográficos de gas natural usados para el estudio de repetibilidad y reproducibilidad.....	123

ANEXO E: Especificaciones técnicas de los instrumentos y equipos de medición	124
ANEXO F: Instructivos de trabajo para el cálculo de la incertidumbre de medida y el estudio de repetibilidad y reproducibilidad.....	126
ANEXO G: Caracterización de proceso de toma de muestras de gas natural, ensayo por cromatografía de gases y medición de H ₂ S.....	127

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Valores de t para 95% de confianza (COVENIN 3631, 2000).....	32
Tabla 2.2. Factores de cobertura (p=95,45%), para diferentes grados de libertad efectivos (COVENIN 3631, 2000)	33
Tabla 2.3. ANOVA para un sistema de medición con dos factores (Barrentine, 2003).....	41
Tabla 2.4. Composición típica del gas natural en diferentes áreas de Venezuela en % volumen (Martínez, 2005).....	52
Tabla 3.1. Valores del componente metano (en %mol), identificado en distintas muestras de una misma corriente de gas por diferentes operadores.....	67
Tabla 3.2. Valores cuadrados del componente metano identificado en distintas muestras de una misma corriente de gas por diferentes operadores	68
Tabla 3.3. Tabla ANOVA para la prueba de repetibilidad y reproducibilidad en la medición del componente metano por cromatografía de gas	70
Tabla 4.1. Valores de media e incertidumbre estándar por repetibilidad para cada componente identificado en la muestra de gas natural.....	83
Tabla 4.2. Composición media e incertidumbre expandida asociada al análisis cromatográfico de muestras gas natural, obtenida bajo condiciones reales de operación y simuladas.....	90
Tabla 4.3. Variación del sistema de medida en base al estudio de repetibilidad y reproducibilidad en la medición de metano, etano y propano	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Ubicación Geográfica de la Unidad de Control de Calidad, laboratorio Santa Rosa en el Distrito Anaco	3
Figura 1. 2. Mapa de procesos del Laboratorio de Control de Calidad Santa Rosa	4
Figura 2.1. Distribución normal (COVENIN 3631, 2000).....	23
Figura 2.2. Distribución rectangular (COVENIN 3631, 2000).....	24
Figura 2.3. Distribución triangular (COVENIN 3631, 2000).....	25
Figura 2.4. Distribución de probabilidad trapezoidal simétrica	36
Figura 2.5. Modo de separación de la cromatografía para la separación de una mezcla de componentes	47
Figura 3.1. Diagrama de causa y efecto de las posibles fuentes de incertidumbre del proceso de caracterización de muestras de gas natural ..	56
Figura 3.2. Diagrama de causa y efecto para las componentes de la incertidumbre en la caracterización de muestras de gas natural	58
Figura 3.3. Hoja de Microsoft Excel® donde se capturan y normalizan los datos de cada análisis cromatográfico (U.C.C. Santa Rosa)	75
Figura 3.4. Hoja de Microsoft Excel® contentiva de los datos de ensayos cromatográficos (U.C.C. Santa Rosa).....	76
Figura 3.5. Informe final de ensayo resumiendo la media de cada componente medido así como la incertidumbre expandida asociada (U.C.C. Santa Rosa).....	77
Figura 4.1. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente metano, en muestras de gas natural, a las condiciones reales del sistema metrológico	8478

Figura 4.2. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente etano, en muestras de gas natural, a las condiciones reales del sistema metrológico.	78
Figura 4.3. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente propano, en muestras de gas natural, a las condiciones reales del sistema metrológico	79
Figura 4.4. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente metano, en muestras de gas natural, usando un manómetro digital.....	81
Figura 4.5. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente etano, en muestras de gas natural, usando un manómetro digital.....	82
Figura 4.6. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente propano, en muestras de gas natural, usando un manómetro digital.....	82
Figura 4.7. Rango de valores dentro del cual puede estar el valor medido para el componente metano, a las condiciones reales de operación y variando una de sus fuentes de incertidumbre	85
Figura 4.8. Gráfica de promedios para los valores medios obtenidos para el metano para cada muestra por cada operador	87
Figura 4.9. Gráfica de promedios para los valores medios obtenidos para el etano para cada muestra por cada operador	88
Figura 4.10. Gráfica de promedios para los valores medios obtenidos para el propano para cada muestra por cada operador.....	88
Figura 4.11. Sistema empleado para elevar y medir la temperatura de las muestras de gas a ser analizadas	90
Figura 4.12. Hoja de Microsoft Excel® para la determinación de la incertidumbre en las mediciones.....	92
Figura 4.13. Informe de resultados del análisis cromatográfico	93

Figura 4.14. Hoja de Microsoft Excel® para el estudio de repetibilidad y reproducibilidad.....	94
Figura 4.15. Bosquejo del estudio de repetibilidad y reproducibilidad para determinar la variabilidad del sistema de medición.....	95

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Reseña histórica de la empresa

Petróleos de Venezuela, S.A. (PDVSA) es una empresa estatal que se dedica a la explotación, producción, refinación, mercadeo y transporte del petróleo venezolano, la industria petroquímica y carbonífera. Su misión específica es la de sustentar y apoyar el desarrollo económico y social del país utilizando al máximo todos los recursos de hidrocarburos. Fue creada el 1 de enero de 1976, y fue constituida atendiendo a la Ley de Reserva al Estado, la Industria y el Comercio de los Hidrocarburos, mejor conocida como Ley de Nacionalización, teniendo como propósito coordinar, supervisar y controlar las actividades relacionadas con la industria del petróleo y sus derivados una vez nacionalizada la industria.

A través de su historia, PDVSA ha venido transformándose para adaptar la estructura de la industria en función de las necesidades y retos dictados por el entorno y la competencia nacional e internacional, buscando la mejor eficiencia operacional con el fin de mantenerse en altos niveles competitivos. En este sentido, a finales de 1997, la Corporación Energética Venezolana creó la empresa de PDVSA Petróleo y Gas, la cual está constituida por tres grandes divisiones, dedicadas a las actividades medulares del negocio: PDVSA Exploración y Producción, PDVSA Refinación y PDVSA Comercio y Suministro. Cada una de estas divisiones, a su vez, está integrada por diversas empresas y unidades de negocio, ubicadas tanto en Venezuela como en el exterior. (Bariven, CVP, Delaten, Intevep, Palmaven, PDV Marina, PDVSA América y PDVSA Gas).

En 1998 CEVEGAS pasa a ser PDVSA Gas y se concibe como la filial de PDVSA que se dedica a la exploración y explotación de gas no asociado, así como a la extracción y fraccionamiento de Líquidos del Gas Natural (LGN), al transporte, distribución y comercialización del metano, dada su importancia esta industria está presente en casi todo el país.

De esta manera, PDVSA Gas como empresa integral en todos sus procesos, se expande y participa en función del desarrollo endógeno y de las líneas generales del plan de desarrollo económico y social de la nación, con la finalidad de profundizar de manera eficiente los planes de negocio de la Corporación y específicamente los nuevos desarrollos de gas a nivel nacional.

Por más de 60 años, Anaco ha sido un importante centro de operaciones petroleras; en esta área existen las mayores reservas de gas del país y de crudo liviano, y han sido varias las operadoras que han asentado sus actividades en esta productiva región. Tiene un área asignada de aproximadamente 20.000 km². Los campos operacionales que conforma el distrito Anaco son la Gerencia de Operaciones Área Mayor de Oficina (AMO) y Gerencia de Operaciones Área Mayor Anaco (AMA), constituyendo el pulmón gasífero de Venezuela, extendiéndose por los estados Anzoátegui, Monagas y Guárico.

Actualmente se lleva a cabo el Proyecto Gas Anaco, el cual tiene como objetivo incrementar la producción de gas para satisfacer la demanda interna. Este proyecto incluye el diseño y construcción de facilidades para incrementar la producción diaria a 2.400 MMPCD de gas y 35 MBD de crudo liviano, con la completación de la Fase I (San Joaquín, Santa Rosa y Zapato

Mata R) y alcanzar a 2.800 MMPCD y 40 MBD al completar la Fase II (Sta. Ana/El Toco, La Ceibita, Soto/Mapiri y Aguasay).

1.2. Descripción general del área de estudio y del proceso

1.2.1. Ubicación geográfica

La Unidad de Control de Calidad, laboratorio Santa Rosa funciona en la planta Santa Rosa del municipio Santa Rosa del estado Anzoátegui, específicamente a 15 km en dirección este del centro de la ciudad de Anaco (figura 1.1); pertenece a la Superintendencia de Logística Operacional adscrita a la Gerencia de Manejo de Gas de Producción Gas Anaco.



Figura 1. 1. Ubicación Geográfica de la Unidad de Control de Calidad, laboratorio Santa Rosa en el Distrito Anaco

1.2.2. Estructura y organización

La Unidad de Control de Calidad, laboratorio Santa Rosa, pertenece a la Superintendencia de Logística Operacional de la Gerencia de Manejo de Gas Anaco, ésta a su vez funciona siguiendo los lineamientos de la Gerencia General de Producción quien le reporta a la Presidencia y a la Junta Directiva de PDVSA GAS el resultado de los análisis cromatográficos de muestras de gas natural que se realizan. Las relaciones entre la gestión de la calidad, las operaciones técnicas y los servicios de apoyo están establecidas en el mapa de procesos del laboratorio de Control de Calidad Santa Rosa (figura 1.2).

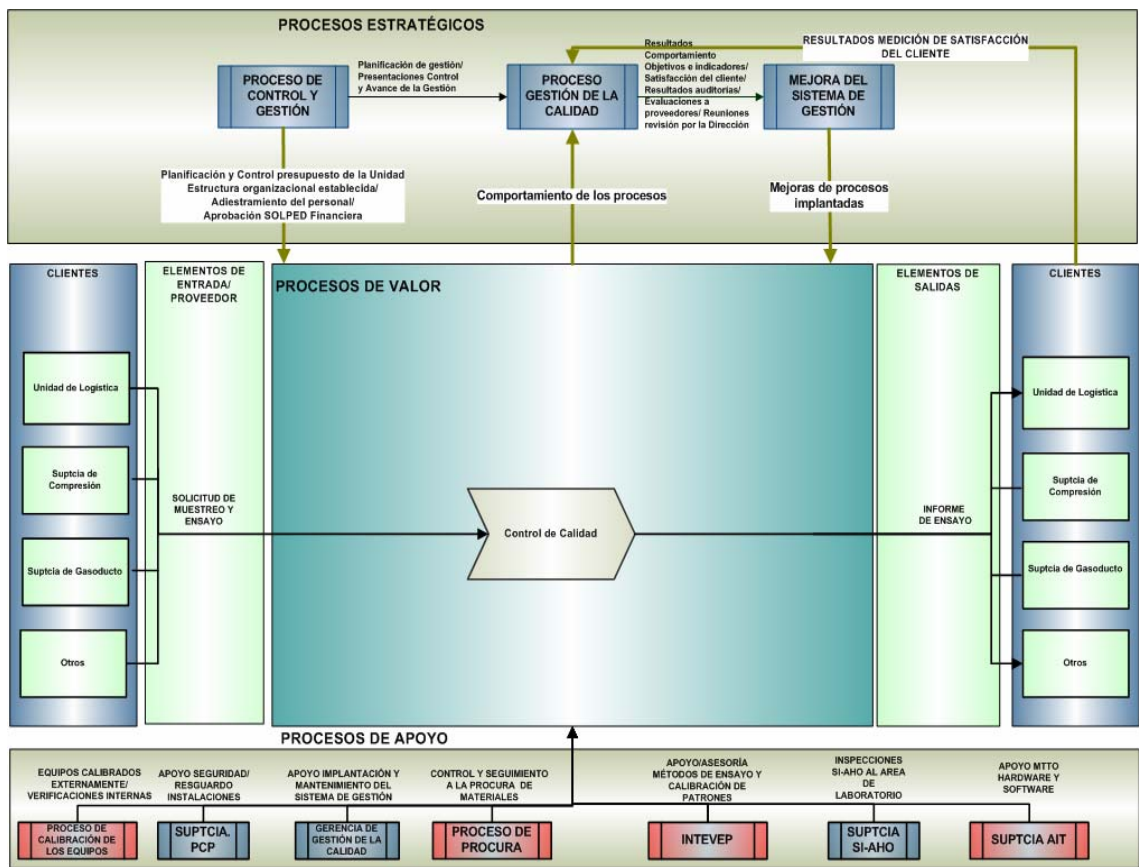


Figura 1. 2. Mapa de procesos del Laboratorio de Control de Calidad Santa Rosa

1.2.3. Política de calidad

La Unidad de Control de Calidad de Santa Rosa está orientada a la ejecución de ensayos a muestras de gas natural, cumpliendo con los estándares de calidad, seguridad, ambiente y con las leyes, decretos y resoluciones aplicables dentro de los costos y tiempos que satisfagan los requisitos de los clientes, contando con un personal capacitado, comprometido e incentivado, utilizando proveedores calificados y a su vez asegurando el mantenimiento y calibración de equipos a fin de garantizar resultados confiables y lograr la implantación y mantenimiento de un sistema de gestión para alcanzar la acreditación del laboratorio de Control de Calidad de acuerdo a la Norma ISO/IEC 17025:2005, requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

1.3. Planteamiento del problema

Una de las características más importantes estudiadas en los procesos de medición, es la necesidad de que los resultados concuerden lo más cercano posible a la realidad y que, al repetir una medición, el resultado no varíe. Los procesos de mejora y las decisiones se deben basar en cifras, en mediciones, pero no basta con medir, se debe hacer correctamente con medida de la incertidumbre, la cual da una idea de la calidad del resultado ya que muestra un intervalo alrededor del valor estimado dentro del cual se encuentra el valor considerado verdadero; una vez que se han evaluado todas las posibles fuentes de error y que se han aplicado las correcciones oportunas.

En la Unidad de Control de Calidad, laboratorio Santa Rosa, se realizan análisis cromatográficos de muestras de gas natural. Estos análisis están sujetos a factores que son fuentes de incertidumbre al proceso de medición, por lo que el grado de confiabilidad de los resultados se ven empañados debido al desconocimiento de este parámetro. Es importante que se demuestre que los métodos analíticos que se emplean, conducen a resultados fiables y adecuados para la finalidad o propósito perseguido, ya que mucha de las decisiones que se toman están basadas en la información que los resultados proporcionan. Por lo tanto es deber de la Unidad de Control de Calidad de Santa Rosa, percibir y proporcionar un valor confiable sobre las mediciones realizadas y garantizar el aseguramiento de la calidad de tales mediciones.

Lograr la implantación y mantenimiento de un sistema de gestión para garantizar la acreditación del laboratorio de Control de Calidad de Santa Rosa, es una meta que se pretende lograr a corto plazo, y con ello dar reconocimiento formal de que es un organismo competente para llevar a cabo tareas específicas, es decir, demostrar su capacidad para producir resultados de ensayos exactos y confiables. Para garantizar la acreditación se debe cumplir con los requerimientos establecidos en la norma ISO/IEC 17025:2005; siendo una de sus principales exigencias el levantamiento de un procedimiento para la estimación de la incertidumbre de medición (norma ISO/IEC 17025:2005, sección 5.4.6 - numeral 5.4.6.1: “un laboratorio de ensayo debe tener y debe aplicar un procedimiento para estimar la incertidumbre de la medición”).

La norma ISO/IEC 17025:2005 también establece en el numeral 5.9 “Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y de calibración”, que todo laboratorio de calibración/ensayo debe tener procedimientos de

control de la calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y las calibraciones llevadas a cabo, uno de estos métodos es el estudio de repetibilidad y reproducibilidad, los cuales están basados en la evaluación estadística de las dispersiones de los resultados; y que una vez efectuados determinan la estabilidad de los mismos.

Es importante que los analistas sean conscientes de la incertidumbre asociada a cada resultado de análisis y que estimen esta incertidumbre. Esta última es deducible por varios procedimientos, para ello se realizarán análisis de los factores que pudieran añadir incertidumbre a las mediciones, y así descartar algunos de éstos. En tal sentido se analizarán y aplicarán modelos matemáticos útiles para la estimación del valor de la incertidumbre típica de cada componente, para de manera adecuada estimar la incertidumbre combinada y posteriormente la incertidumbre expandida. Tomando en cuenta que el conjunto de todas las componentes genera la incertidumbre en la medición, y que las de mayor incidencia suelen ser la repetibilidad y reproducibilidad, se hará también un análisis de repetibilidad y reproducibilidad (r&R).

Fundamentalmente, se pretende llevar el término de incertidumbre a una expresión más globalizada, en el sentido de considerar todas las fuentes posibles de error que intervienen en el resultado final, con el fin de asegurar la estandarización en la ejecución del proceso y cumplir con la política de calidad sugerida por la organización de certificación de calidad; todo esto mediante el diseño de un modelo general, lo más ampliamente aplicable, que permita asignar a cada resultado de medida obtenido, con un procedimiento de laboratorio de ensayo su incertidumbre asociada.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Determinar la incertidumbre y estabilidad de resultados en análisis cromatográficos de gas natural de la Unidad de Control de Calidad, laboratorio Santa Rosa, distrito Anaco.

1.4.2. Objetivos específicos

1. Identificar las fuentes de incertidumbre asociada al proceso de análisis cromatográfico de gas natural, mediante diagramas de causa y efecto.
2. Valorar cada fuente de incertidumbre empleando las herramientas estadísticas de los sistemas de medición y el diagrama de Pareto.
3. Evaluar la estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural mediante una prueba de repetibilidad y reproducibilidad.
4. Elaborar una instrucción de trabajo para la estimación de incertidumbre y estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural.
5. Establecer una hoja de cálculo de incertidumbre y estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural.

CAPÍTULO 2: MARCO TEORICO

2.1. Antecedentes

Enez (2004) evaluó el sistema de medición del gas suministrado por PDVSA gas a la empresa SIDOR, por incertidumbre de la medición existente para posterior adecuación. Los resultados arrojaron que los medidores actuales que constituyen el sistema de medición de SIDOR, tienen un error de 8,5%, considerado elevado, por lo tanto no son aceptadas las mediciones de caudal de gas al momento de corroborar y validar las facturaciones de la empresa de suministro (Enez, 2004).

Guaura (2006) evaluó estadísticamente los resultados de los análisis fisicoquímicos en la planta potabilizadora José Antonio Anzoátegui. Se realizaron estudios fisicoquímicos de diferentes parámetros. Una vez obtenidos estos datos se realizó el análisis fisicoquímico para aplicar la teoría de incertidumbre propuesta por el Centro de Investigaciones del Estado para la Producción Experimental Agroindustrial (CIEPE). Luego se aplicó una teoría alternativa de errores conseguida a lo largo de la investigación y se compararon los resultados obtenidos con los del CIEPE, obteniéndose que los resultados de los valores de incertidumbre propuestos por el CIEPE son menores y por lo tanto más fiables que las encontradas en otras literaturas (Guaura, 2006).

Villalba (2007) estimó la incertidumbre en las mediciones de flujo de gas para la planta PIGAP II, El Tejero estado Monagas. La metodología se fundamentó en determinar los componentes de la ecuación matemática que potencialmente contribuyen a la incertidumbre y a su vez en la identificación

de fuentes de incertidumbres en la medición de cada uno de los componentes de esta ecuación (presión, temperatura, volumen y factor de compresibilidad). Los resultados de este estudio indican que la mayor contribución a la incertidumbre está representada por la medición de volumen a través del medidor ultrasónico (Villalba, 2007).

Di Nunzio (2007) estimó la incertidumbre en los sistemas de medición fiscal de hidrocarburos líquidos en tanques de los convenios operativos asociados al distrito Anaco. La metodología se basó en el estudio del aporte individual de cada elemento de medición involucrado para obtener las incertidumbres parciales, las cuales se integran nuevamente por medio de la aplicación de derivadas parciales al elemento matemático que las contiene, para definir la incertidumbre expandida que establecerá el calificativo de la medición en comparación con lo establecido en las normas técnicas de fiscalización de hidrocarburos líquidos de MEP, donde establecen un estudio de incertidumbres de medición fiscal en el cual la incertidumbre de la producción petrolera no debe ser mayor al 1%. También realizó un procedimiento general para el cálculo de incertidumbres en tanques de almacenamiento. Se concluyó que el sistema de medición de los convenios operativos asociados al distrito Anaco, está por debajo del 1% establecido por el MEP y los procedimientos de campo presentaron diferencias con lo establecido por las normas (Di Nunzio, 2007).

Los antecedentes citados anteriormente guardan relación con el proyecto que se presenta en cuanto al propósito, que es el de estimar el parámetro de incertidumbre asociado a los análisis metrológicos. Sin embargo, en cuanto al alcance y la técnica existen algunas diferencias; Guaura por ejemplo, comparó entre dos metodologías y determinó, basándose en los resultados, cuál de ellas era más fiable de aplicar para

determinar la incertidumbre al análisis metrológico empleado. Por su parte Enez y Di Nunzio evaluaron los sistemas de medición de hidrocarburos en diferentes plantas, calculando y comparando el resultado de la incertidumbre obtenido con los establecidos teóricamente; mientras que Villalba estimó la incertidumbre en las mediciones de gas de una planta para determinar cuál de las componentes aportaba mayor valor al error.

No obstante, el enfoque de este proyecto está en evaluar la incertidumbre y la estabilidad asociada a resultados de análisis cromatográficos de gas natural en un laboratorio de ensayo, a fin de establecer un método práctico para su cálculo y garantizar con esto la exigencia de los sistemas de calidad actuales, referido a la competencia de los laboratorios de ensayo.

2.2. Incertidumbre de medición

2.2.1. Definición de la incertidumbre

Los organismos internacionales de normalización recomiendan que todo resultado de una medición debe ir acompañado de alguna indicación cuantitativa que informe de la calidad metrológica con que se ha obtenido y que permita evaluar la fiabilidad de este resultado ya que de hecho sin esta información los resultados de las mediciones no estarán completos (COVENIN 3631, 2000). Esta información cuantitativa sobre un resultado de una medición es la incertidumbre de medida de dicho resultado.

La incertidumbre, según la guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones (COVENIN 3631, 2000), es un parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que

razonablemente pueden atribuirse a una magnitud particular. Esta dispersión no tiene por qué ser una distribución observada de valores. El parámetro estadístico que caracteriza esta dispersión puede ser la desviación típica, un múltiplo de ella o la amplitud de un intervalo de confianza.

La Guía para la expresión de la incertidumbre en las medidas (COVENIN 3631, 2000) ha establecido unas reglas generales para la evaluación de la incertidumbre y la combinación de los distintos elementos que conforman la incertidumbre que afecta a un resultado. Cuando se expresa como desviación típica, la incertidumbre se denomina incertidumbre típica y se simboliza como u . Cuando la incertidumbre típica se divide por el resultado de la medición se denomina incertidumbre típica relativa U_{rel} y se expresa como un coeficiente de variación.

La incertidumbre total de un resultado de una medición, denominada incertidumbre típica combinada U_c , es una desviación típica estimada igual a la raíz cuadrada positiva de la varianza total obtenida sumando todos los componentes de varianzas y covarianzas, independientemente de la forma en que se hayan evaluado, usando la ley de propagación de incertidumbre (COVENIN 3631, 2000).

2.2.2. Evaluación de la incertidumbre

La guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones establece que el procedimiento para su evaluación consiste fundamentalmente en cuatro puntos:

- i. Especificación de la magnitud: se debe definir y escribir claramente cuál es la magnitud objeto de medición.

- ii. Identificación de los componentes de incertidumbre: se debe identificar en cada magnitud aquellas magnitudes y parámetros de los que depende y sus incertidumbres asociadas o bien en los casos en que esto no sea posible cada una de las partes en que se ha dividido el procedimiento de medida y su incertidumbre asociada.

- iii. Cuantificación de los componentes de incertidumbre: medir o estimar el valor de la incertidumbre asociada a cada uno de los componentes de incertidumbre identificados.

- iv. Cálculo de la incertidumbre total: a partir de los valores de los diversos componentes individuales de incertidumbre estimados se calcula la incertidumbre típica combinada de acuerdo con las reglas apropiadas y mediante la aplicación de un factor de cobertura determinado se obtiene la incertidumbre combinada expandida (COVENIN 3631, 2000).

El concepto de incertidumbre de medida solo es aplicable a resultados de medida sin error sistemático o a resultados de medida corregidos (COVENIN 3631, 2000). En principio los efectos reconocidos de error sistemático deberían ser corregidos al final de una medición y no se tendrán en cuenta en la evaluación de la incertidumbre asociada al resultado de una medición.

2.2.2.1. Especificación de la magnitud

El primer paso en la evaluación de la incertidumbre es especificar claramente que magnitud se está midiendo y cuál es el procedimiento utilizado para su medición. El objeto de toda medición es obtener el valor de un mensurado, es decir el valor de una magnitud particular que es objeto de

medición. El resultado de una medición depende de qué se esté midiendo y de cómo se mide, de manera que toda estimación de incertidumbre debe comenzar con una adecuada definición del mensurado y del procedimiento de medida.

El mensurado no puede ser especificado por valor sino solamente mediante la descripción de la magnitud. De esta manera a la hora de interpretar el resultado de una medición se debe valorar que lo que se mide realmente puede que no necesariamente coincida con la definición de la magnitud y que las mediciones corresponden en realidad a una magnitud que únicamente se aproxima a la definición del mensurado. Una incompleta definición de una magnitud, puede en determinados casos, aumentar la incertidumbre de tal manera que sea necesario incluir su análisis a la hora de evaluar la incertidumbre asociada a un resultado.

De esta manera, el punto de partida de un proceso de evaluación de la incertidumbre es la expresión de la función que relacione estas magnitudes intermedias con la magnitud que se está midiendo. Esta función, f , puede adoptar una forma general del siguiente tipo:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde y es la magnitud objeto de medición y $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$, las distintas magnitudes intermedias de las que depende. A su vez estas magnitudes intermedias pueden depender de otras, de manera que estas mismas pueden ser también expresadas por una función de este tipo. Las relaciones entre estas magnitudes intermedias y la magnitud final, ya sean simples o complejas, son definidas por la función mencionada.

La utilización explícita de una función para expresar esta relación es sobre todo útil para la discusión teórica, pero en la práctica, como puede ser en un proceso de estimación de la incertidumbre, su uso no es frecuente debido a las magnitudes que suele entrañar su enunciado.

Cuando se especifica una magnitud se deberían indicar también las correcciones realizadas de todos los errores sistemáticos y definir adecuadamente el procedimiento para el cual se desea estimar la incertidumbre, indicando claramente las operaciones de que consta dicho procedimiento, de manera que no es lo mismo la estimación de la incertidumbre cuando se usa un procedimiento que incluye los procesos de la toma de muestra de uno que no incluya estos procesos (COVENIN 3631, 2000).

2.2.2.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

En principio el listado puede incluir los componentes de la incertidumbre de las distintas magnitudes intermedias que aparecen en la función especificada anteriormente (sección 2.1), pero también puede recoger ciertos componentes de la incertidumbre que no aparecen reflejados en esta ecuación como son aquellos producto del resultado de dividir el procedimiento en una serie de etapas que faciliten la evaluación de la incertidumbre.

En esta parte del proceso de estimación de la incertidumbre no es importante la cuantificación de los componentes individuales identificados sino que el objetivo es clarificar qué componentes deben ser considerados. A continuación se expone una lista de las causas más frecuentes de incertidumbre en los procedimientos de medida:

- La incompleta o imperfecta definición del mensurado. Este componente de la incertidumbre puede ser en determinados casos una fuente de incertidumbre a tener en cuenta, aunque en general su efecto es difícil de evaluar.

- La fase pre-metrológica del procedimiento. Si la obtención de la muestra forma parte de un procedimiento, el efecto de las variaciones aleatorias que se producen entre la toma de diferentes muestras puede hacer que este componente de incertidumbre tenga importancia sobre el resultado final y que tal vez deba ser tenido en cuenta. Una adecuada normalización de todos los procesos que conforman la fase pre-metrológica permite habitualmente disminuir este componente de la incertidumbre, lo que no significa que se deba despreciar.

- La estabilidad de la muestra. Una magnitud es estable cuando su valor permanece constante dentro de unos límites concretos, durante un periodo de tiempo definido, en una misma muestra y en unas condiciones de conservación preestablecidas.

- El efecto personal durante el procedimiento de medida. El sesgo personal en la lectura de instrumentos analógicos o la posibilidad de una mala interpretación del procedimiento de medida; aproximaciones y suposiciones incorporadas en los métodos y procedimientos de medición.

- Conocimiento inadecuado de los efectos de las condiciones ambientales sobre las mediciones, o mediciones imperfectas de dichas condiciones ambientales.

- Resolución finita del instrumento o umbral de discriminación finito.
- Valores inexactos de patrones de medición y materiales de referencia.
- Valores inexactos de constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas y usadas en los algoritmos de reducción de datos.
- Variaciones en observaciones repetidas del mensurado bajo condiciones aparentemente iguales (Sáez, Font, 2001).

2.2.2.3. Cuantificación de la incertidumbre

En este punto es importante identificar aquellos componentes que tendrán una contribución significativa a la incertidumbre combinada, ya que generalmente, en la práctica sólo un número muy pequeño de ellos lo tienen y a menos que haya un gran número de componentes significativos, aquellos cuya contribución es más pequeña no necesitan ser evaluados en detalle. Se deben simplificar e identificar grupos de componentes de incertidumbre que puedan ser evaluados como un único componente de incertidumbre y que además permitan facilitar la combinación de la incertidumbre de estos componentes. La experiencia del evaluador es fundamental para hacer una selección de cuáles son los componentes de la incertidumbre más relevantes en cada caso.

La Guía para la expresión de la incertidumbre en las medidas (COVENIN 3631, 2000) establece dos formas de evaluación de la incertidumbre típica de los resultados de medida de acuerdo con la manera en que es estimado su valor numérico:

- Evaluación tipo A de la incertidumbre estándar: es aquella en que la incertidumbre típica es estimada mediante el análisis estadístico de series de observaciones.
- Evaluación tipo B de la incertidumbre estándar: es aquella en que la incertidumbre típica es estimada por otros métodos distintos al análisis estadístico de series de observaciones.

El propósito de esta clasificación es únicamente indicar la existencia de dos tipos de evaluaciones de la incertidumbre y no existe ninguna diferencia en la naturaleza de los componentes resultantes en los dos tipos. Ambos están basados en distribuciones de probabilidad y los componentes de incertidumbre resultante de cada tipo de evaluación están cuantificados mediante una desviación típica o variancia, pero mientras que los estadísticos estimados que caracterizan los componentes de incertidumbre en las evaluaciones tipo A son calculados a partir de series repetidas de observaciones, en las evaluaciones tipo B los componentes de incertidumbre son unas variancias estimadas mediante la evaluación de los conocimientos que se disponen sobre el procedimiento y la magnitud.

2.2.2.4. Evaluación tipo A de la incertidumbre estándar

La variancia estimada s^2 que caracteriza el componente de la incertidumbre en las evaluaciones tipo A es calculada a partir de series de observaciones repetidas. La desviación típica estimada s es la raíz cuadrada positiva de s^2 y es denominada incertidumbre típica de tipo A. la incertidumbre típica combinada u_c es igual a la raíz cuadrada positiva de la variancia obtenida a partir de la combinación adecuada de la incertidumbre evaluadas de acuerdo a las leyes de propagación de la incertidumbre. Los

componentes de la incertidumbre en las evaluaciones pertenecientes al tipo A se caracterizan por las variancias estimadas, s^2 , o por las desviaciones típicas estimadas, s , y el numero de grados de libertad usados para su cálculo.

La incertidumbre de una magnitud de entrada X_i obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima sobre la base de la dispersión de los resultados de mediciones individuales. Sólo cuando existe suficiente resolución en el proceso de medición, la dispersión de las observaciones podrá advertirse, puesto que se obtendrá un grupo de valores diferentes al repetir la medición en condiciones prácticamente iguales, algunos de los cuales pueden o no volver a aparecer.

Si X_i se determina por n mediciones independientes, resultando en valores q_1, q_2, \dots, q_n , el mejor estimado de x_i para el valor de X_i es la media de los resultados individuales:

$$x_i = \bar{q} = \frac{\sum_{j=1}^n q_j}{n} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

La dispersión de los resultados de la medición q_1, q_2, \dots, q_n , para la magnitud de entrada X_i se expresa por su desviación estándar experimental:

$$s(q) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2}{n}} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

La incertidumbre estándar $u(x_i)$ de X_i se obtiene finalmente mediante el cálculo de la desviación estándar experimental de la media:

$$u_A(x_i) = s(\bar{q}) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2}{n(n-1)}} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Para una medición que se realiza por un método bien caracterizado y bajo condiciones controladas, es razonable suponer que la distribución (dispersión) de los q_j no cambia, o sea se mantiene prácticamente igual para mediciones realizadas en diferentes días, por diferentes personas, etc., es decir la medición está bajo control estadístico. En este caso esta componente de la incertidumbre puede ser más confiablemente estimada a partir de la desviación estándar experimental ponderada s_p , que con la desviación estándar experimental $s(q)$, obtenida por un número n de mediciones, casi siempre pequeño según la ecuación 2.2. La repetibilidad y reproducibilidad de las mediciones previamente evaluadas deben basarse en un número relativamente grande de mediciones.

Cuando S_p se encuentra disponible se puede obtener la incertidumbre estándar tipo A de x_i , calculada a partir de muy pocas mediciones como:

$$u_A(x_i) = u_A(\bar{q}) = \frac{S_p}{\sqrt{n}} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

donde n es el número de mediciones realizada para evaluar $x_i = q$ y que en algunos casos suele ser igual a 1, mientras que S_p se determinó por un número distinto (grande) de mediciones.

No se puede dar una recomendación general para el número ideal de las repeticiones n , ya que éste depende de las condiciones y exigencias (meta para la incertidumbre) de cada medición específica. Hay que considerar que:

- Aumentar el número de repeticiones resulta en una reducción de la incertidumbre tipo A, la cual es proporcional a $1/\sqrt{n}$.
- Un número grande de repeticiones aumenta el tiempo de medición, que puede ser contraproducente, si las condiciones ambientales u otras magnitudes de entrada no se mantienen constantes en este tiempo.
- En pocos casos se recomienda o se requiere n mayor de 10. Por ejemplo cuando se caracterizan instrumentos o patrones, o se hacen mediciones o calibraciones de alta exactitud.
- Para determinar el impacto que tiene “ n ” en la incertidumbre expandida hay que estimar su influencia en el número de grados efectivos de libertad (COVENIN 3631, 2000).

2.2.2.5. Evaluación tipo B de la incertidumbre estándar

La estimación tipo B de la incertidumbre se usa cuando no se pueden hacer medidas repetidas del mensurado que permitan estimar la desviación típica experimental. La variancia y la desviación típica calculadas de esta manera se denominan por convenio varianza tipo B y desviación típica tipo B.

En una evaluación tipo B, para poder calcular la desviación típica correspondiente a la incertidumbre típica, se debe decidir cuál es la

distribución de frecuencias que seguirán los resultados si se pudiesen hacer medidas repetidas del mensurado. Las distribuciones de frecuencias más habituales para estos tipos de estimaciones son la distribución rectangular uniforme, la triangular isósceles y la triangular rectángulo.

La evaluación tipo B de la incertidumbre estándar es en esencia al igual que la evaluación tipo A, una determinación de la desviación estándar; pero la evaluación tipo B no se basa en un análisis estadístico, sino que en la mayoría de los casos se asume una función de distribución a priori, a partir de la cual se realiza la evaluación. En la práctica se pueden presentar los siguientes casos:

- Si la estimación x_i se toma de una especificación del fabricante, de un certificado de calibración, manual u otra fuente, y su incertidumbre asignada se establece como un múltiplo de una desviación estándar, la incertidumbre estándar $U_B(X_i)$ es simplemente el valor asignado dividido por el multiplicador (factor de cobertura);
- La incertidumbre asignada a x_i no necesariamente está dada como un múltiplo de una desviación estándar. En lugar de eso, puede encontrarse que la incertidumbre asignada define un intervalo con un nivel de confianza de (90; 95 o 99) %. A menos que se indique otra cosa, se asume que se usó una distribución normal (figura 2.1) y se recupera la incertidumbre estándar dividiendo la incertidumbre asignada por el factor apropiado. Los factores correspondientes a los tres niveles de confianza mencionados son: 1,64; 1,96 y 2,58. Los resultados de una medición repetida afectada por una o más magnitudes de influencia que varían aleatoriamente, generalmente siguen en buena aproximación una distribución normal.

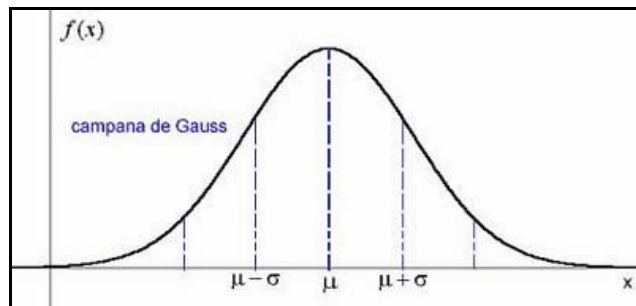


Figura 2.1. Distribución normal (COVENIN 3631, 2000)

– En otros casos puede que sea posible estimar sólo los límites (superior e inferior) para x_i , en particular para establecer que la probabilidad de que el valor de x_i esté dentro del intervalo $[a_- ; a_+]$ para todos los propósitos prácticos es igual a uno y la probabilidad de que x_i caiga fuera de ese intervalo es esencialmente cero. Si no existe un conocimiento específico acerca de los posibles valores de x_i dentro del intervalo, se puede únicamente suponer que es igualmente probable para x_i tomar cualquier valor dentro del intervalo (una distribución uniforme o rectangular de valores posibles como la mostrada en la figura 2.2). Entonces la esperanza x_i , o valor esperado de x_i , es el punto medio del intervalo, $x_i = (a_- + a_+) / 2$, con varianza asociada.

$$u_B^2(x_i) = \frac{(a_- - a_+)^2}{12} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Si la diferencia entre los límites a_+ y a_- se denota por $2a$, entonces la incertidumbre estándar tipo B de x_i se evalúa como:

$$u_B(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

La fórmula 2.7 se utiliza generalmente cuando se analizan componentes individuales de incertidumbre tales como:

- El error de un instrumento de medición el cual se supone que está comprendido dentro de los límites del error máximo permisible (\pm EMP);
- La resolución (R) de un instrumento digital o la apreciación (A) de las lecturas con un instrumento analógico;
- La histéresis (H) de las indicaciones de un instrumento de medición;
- El efecto de algunas magnitudes influyentes ($\pm \Delta$).
- En estos casos se sustituye a , en la fórmula (2.7) por EMP; R/2; A/2; H/2; o Δ según corresponda.

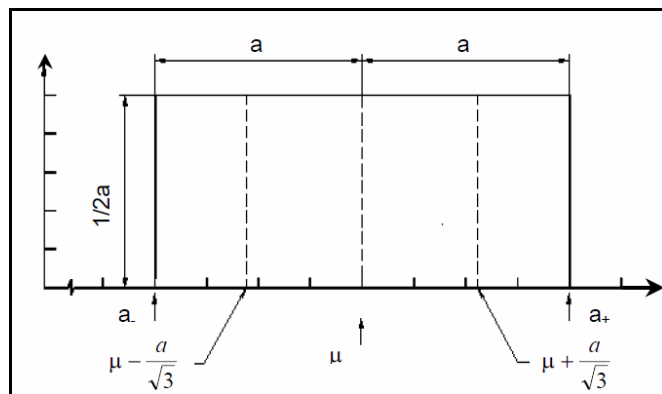


Figura 2.2. Distribución rectangular (COVENIN 3631, 2000)

La distribución rectangular es una descripción razonable, en términos de probabilidad, del conocimiento incompleto sobre la posible variabilidad de

la magnitud dada; pero si se conoce además de que los valores próximos al centro del intervalo son más frecuentes que aquellos próximos a los límites, una distribución triangular (figura 2.3) puede utilizarse mejor para estimar la incertidumbre estándar tipo B; cuyas desviaciones estándar se determinan por $a/\sqrt{6}$ ó $a/3$ respectivamente.

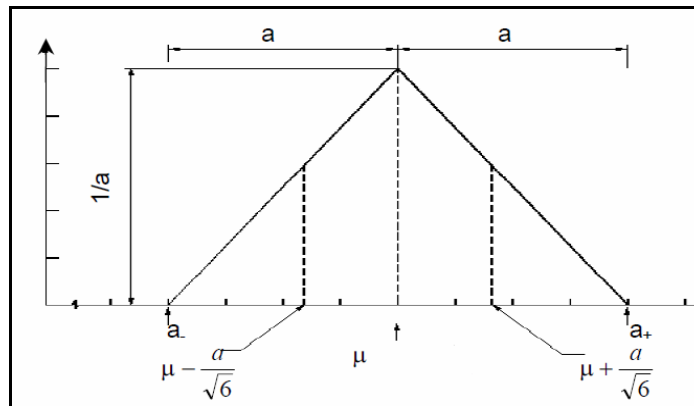


Figura 2.3. Distribución triangular (COVENIN 3631, 2000)

No se deben contar dos veces las componentes de incertidumbre. Si una componente de incertidumbre, que resulta de un efecto en particular, se obtiene a partir de una evaluación tipo B, debe incluirse como una componente independiente de incertidumbre, en el cálculo de la incertidumbre estándar combinada del resultado de la medición, únicamente si su defecto no contribuye a la variabilidad apreciada en las observaciones, ya que dicha componente puede haber sido evaluada a partir del análisis estadístico de las observaciones. (COVENIN 3631, 2000).

2.2.2.6. Incertidumbre combinada

La incertidumbre estándar de y , donde y es la estimación del mensurado Y , y por lo tanto el resultado de la medición, se obtiene combinando aproximadamente las incertidumbres estándar de las

estimaciones de los argumentos $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$. Esta incertidumbre estándar combinada de la estimación y , se denota por $u_c(y)$ y contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del mensurado Y .

Antes de la combinación, todas las contribuciones a la incertidumbre tienen que ser expresadas como incertidumbre estándar, es decir como desviación estándar.

La incertidumbre estándar combinada del resultado de la medición se determina mediante la raíz cuadrada positiva de la varianza del valor estimado de Y a partir de la ley de suma de varianzas, denominada en este caso ley de propagación de incertidumbre.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 \times u^2(x_i) + 2 \times \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i \times c_j \times u(x_i, x_j) \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde:

- $y(x_1, x_2, \dots)$ es una función de varias magnitudes de entrada x_1, x_2, \dots
- c_i y c_j son los coeficientes de sensibilidad evaluados como $c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$ y $c_j = \frac{\partial y}{\partial x_j}$ respectivamente, es decir son las derivadas parciales de y respecto a x_i y x_j .
- $u(x_i)$ denota la incertidumbre en x_i .
- $u(x_i, x_j)$ es la covarianza entre x_i y x_j .

La expresión 2.8 es la ley de propagación de incertidumbre en su forma más completa, cuando se tiene en cuenta que las magnitudes de entrada están correlacionadas.

Los coeficientes de sensibilidad c_i y c_j describen que tan sensible es el mensurado con respecto a las variaciones en la magnitud de entrada correspondiente.

La covarianza está relacionada con el coeficiente de correlación r_{ij} por la siguiente expresión:

$$u(x_i, x_j) = u(x_i) \times u(x_j) \times r_{ij} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

donde $-1 \leq r_{ij} \leq 1$.

La covarianza estimada asociada con \bar{x}_i y \bar{x}_j se estima como:

$$s(\bar{x}_i, \bar{x}_j) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_j) \quad (\text{Ec. 2.10})$$

Si no existen argumentos correlacionados; esto quiere decir, que todas las magnitudes de entrada son estadísticamente independientes, entonces la ecuación 2.8 queda como:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N u^2(x_i) \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Cuando el conocimiento que se tiene del proceso permite determinar que todas las magnitudes de entrada están correlacionadas y que dicha correlación es máxima (coeficiente de correlación $r = s(\bar{x}_i, \bar{x}_j) / s(\bar{x}_i)s(\bar{x}_j) = 1$, entonces la incertidumbre estándar combinada del resultado de la medición se calcula como:

$$u_c(y) = \sum_{i=1}^N c_i \times u(x_i) \quad (\text{Ec. 2.12})$$

La covarianza asociada con dos variables aleatorias X_i y X_j puede ser tomada igual a cero o tratada como insignificante si:

- Sus valores han sido determinados en diferentes experimentos independientes, o porque ellas representan resultados de evaluaciones diferentes que han sido hechas independientemente;
- Cualquiera de las cantidades X_i y X_j puede ser tratada como constante;
- La investigación acerca de ellas no arroja información que indique la presencia de correlación entre los valores de entrada de X_i y X_j
- Si el modelo matemático de y es de la forma:

$$y = c \times x_1^{P_1} \times x_2^{P_2} \dots x_N^{P_N} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

donde c es una constante, los exponentes P_i son números conocidos positivos o negativos con incertidumbres despreciables, y además se cumple que $y \neq 0$ y $x_i \neq 0$ y que las magnitudes de entrada no están correlacionadas, la varianza combinada puede ser expresada como:

$$\left[\frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = \sum_{i=1}^N p_i^2 \left[\frac{u(x_i)}{x_i} \right]^2 \quad (\text{Ec. 2.14})$$

donde:

- $u(x_i)/x_i$ es la incertidumbre estándar relativa de la estimación x_i ;
- $u_c(y)/y$ es la incertidumbre estándar combinada relativa del resultado de la medición.

2.2.2.7. Incertidumbre expandida

La forma de expresar la incertidumbre como parte de los resultados de la medición depende de la conveniencia del usuario. A veces se comunica simplemente como la incertidumbre estándar combinada, otras ocasiones como un cierto número de veces tal incertidumbre, algunos casos requieren se exprese en términos de un nivel de confianza dado, etc. En cualquier caso, es indispensable comunicar sin ambigüedades la manera en que la incertidumbre está expresada.

La incertidumbre estándar u_c representa un intervalo centrado en el mejor estimado del mensurado que contiene el valor verdadero con una probabilidad p de 68% aproximadamente, bajo la suposición de que los posibles valores del mensurado siguen una distribución normal. Generalmente se desea una probabilidad mayor, lo que se obtiene expandiendo el intervalo de incertidumbre por un factor k , llamado factor de cobertura. El resultado se llama incertidumbre expandida U y se calcula:

$$U(y) = k \times u_c(y) \quad (\text{Ec. 2.15})$$

La incertidumbre expandida U indica entonces un intervalo que representa una fracción p de los valores que puede probablemente tomar el mensurado. El valor de p es llamado el nivel de confianza y puede ser elegido a conveniencia.

En la elección del valor de k deben ser considerados un número de aspectos:

- El nivel de confianza requerido;
- Cualquier conocimiento de las distribuciones;
- Cualquier conocimiento del número de valores utilizado para estimar efectos aleatorios.

Para la mayoría de los propósitos es recomendado que k sea igual a 2. Sin embargo, el valor de k puede ser insuficiente cuando la incertidumbre combinada está basada en observaciones estadísticas con relativamente pocos grados de libertad (menor de 6). Entonces, la elección de k depende del número de grados de libertad efectivos (COVENIN 3631, 2000).

Frecuentemente, los valores del mensurado siguen una distribución normal. Sin embargo, el mejor estimado del mensurado, la media (obtenida por muestreos de “ n ” mediciones repetidas) dividida entre su desviación estándar, sigue una distribución llamada t de Student, la cual refleja las limitaciones de la información disponible debidas al número finito de mediciones. Esta distribución coincide con la distribución normal en el límite cuando “ n ” tiende a infinito, pero difiere considerablemente de ella cuando “ n ” es pequeña. La distribución t de Student es caracterizada por un parámetro “ n ” llamado número de grados de libertad (ν).

2.2.2.8. Número de grados de libertad, ν

De cierta manera el número ν de grados de libertad asociado a una distribución de una magnitud (X_i o Y) puede considerarse una medida de incertidumbre de la incertidumbre de esa magnitud. Entre mayor sea ν , la estimación de la incertidumbre será más confiable.

El número efectivo de grados de libertad ν_{ef} del mensurado considera el número de grados de libertad ν_i de cada fuente de incertidumbre. Los grados de libertad ν_i para contribuciones obtenidas por evaluaciones tipo A dependen directamente del número de datos considerados y disminuye conforme el número de parámetros estimados a partir de los mismos datos.

La determinación de los grados de libertad ν_i para contribuciones obtenidas por evaluaciones tipo B, implica el criterio del metrólogo soportado por su experiencia. Es posible tomar los grados de libertad ν_i de contribuciones tipo B como infinitos (∞), es decir, sus valores son conocidos con un valor de certeza muy alto (Sáez, Font, 2001).

Cuando la incertidumbre estándar combinada está dominada por una simple contribución con pocos grados de libertad (menor que 6), es recomendable que k sea igual al valor de t de la distribución t de Student para el número de grados de libertad asociados con la distribución (La tabla 2.1 brinda una lista de valores para t), y para el nivel de confianza requerido (normalmente 95%).

Considerando lo anterior, es necesario ampliar el intervalo correspondiente al nivel de confianza p (95%), por lo que la ecuación 2.15 se transforma a:

$$U(y) = k \times u_c(y) = t_p(\nu) \times u_c(y) \quad (\text{Ec. 2.16})$$

Tabla 2.1. Valores de t para 95% de confianza (COVENIN 3631, 2000)

Grados de libertad ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t_{95}	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26

2.2.2.9. Número efectivo de grados de libertad, ν_{ef}

Quando se combinan varias fuentes de incertidumbre con sus respectivas distribuciones para obtener la incertidumbre combinada del mensurado ($u_c(y)$), el teorema del Limite Central permite aproximar la distribución resultante por una distribución normal. La aproximación será mejor mientras más grande sea el número de fuentes y sus contribuciones sean similares, independientemente de la forma particular de sus distribuciones.

Nuevamente, la disponibilidad limitada de información hace necesario el uso de la distribución t de Student para determinar la incertidumbre expandida de manera rigurosa (con la suposición de que los valores del mensurado obedecen a una distribución normal). El número efectivo de grados de libertad ν_{ef} es considerado en tal situación.

La ecuación de Welch – Satterthwaite es utilizada para calcular el valor de ν_{ef} basada en los grados de libertad ν_i de las incertidumbres estándar individuales $u_i(y)$, la contribución de cada fuente de $i(u_i(y))$, y la incertidumbre combinada ($u_c(y)$);

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{\mu_i^4(y)}{v_i}} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

Un análisis de la ecuación anterior muestra el dominio de las fuentes con pocos grados de libertad en el cálculo de v_{ef} , sobre todo de aquella cuyas contribuciones son grandes a la incertidumbre combinada. De hecho una fuente cuya contribución es alta y con pocos grados de libertad, es determinante en el valor de v_{ef} .

Una vez obtenido el valor de los grados de libertad efectivos (v_{ef}) es utilizada la tabla 2.2 para encontrar el valor de $k_p(t_p(v_{ef}))$.

Tabla 2.2. Factores de cobertura (p=95,45%), para diferentes grados de libertad efectivos (COVENIN 3631, 2000)

v_{ef}	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14	16
k_{95}	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,23	2,20	2,17
v_{ef}	18	20	25	30	35	40	45	50	60	80	100	∞
k_{95}	2,15	2,13	2,11	2,09	2,07	2,06	2,06	2,05	2,04	2,03	2,02	2,00

Resumiendo, de manera rigurosa la incertidumbre expandida se calcula como:

$$U(y) = k \times u_c(y) = t_p(v_{ef}) \times u_c(y) = k_p \times u_c(y) \quad (\text{Ec. 2.18})$$

donde $t_p(\nu_{ef})$ es el factor derivado de la distribución t de Student a un nivel de confianza p ($\approx 95\%$) y ν_{ef} grados de libertad y obtenido de la tabla anterior.

Frecuentemente cuando ν_{ef} es suficientemente grande, no se encuentra diferencia significativa en los resultados numéricos obtenidos de la ecuación 2.18 a un p dado ($\approx 95\%$) con aquellos obtenidos con la ecuación 2.16 tomando k de la distribución normal para el mismo p ($\approx 95\%$). Una buena práctica es realizar el cálculo riguroso con la ecuación 2.18 y simplemente elegir la conveniencia de utilizar la ecuación 2.16.

Cuando sólo es relevante la contribución de una fuente cuya distribución no sea normal, lo más conveniente es estimar la incertidumbre expandida directamente de los parámetros de la distribución. No obstante, es posible aplicar las aproximaciones que se describen a continuación:

– *Determinación del factor de cobertura cuando dentro del conjunto de componentes de incertidumbre asociadas a la incertidumbre combinada predomina una componente de incertidumbre evaluada como tipo B, con función de distribución rectangular.*

Si en el análisis de la medición puede identificarse una de las componentes de la incertidumbre como un término dominante y su función es rectangular, por ejemplo el término $u_1(y)$, y la incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$ asociada con el resultado de la medición “ y ” puede escribirse como:

$$u_c(y) = \sqrt{u_1^2(y) + u_R^2(y)} \quad (\text{Ec. 2.19})$$

donde:

$$u_R(y) = \sqrt{\sum_{i=2}^N u_i^2(y)} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

denota la contribución total a la incertidumbre de los términos no dominantes, y se cumple la relación $u_R(y)/u_1(y) \leq k$, entonces $k=1,65$.

– *Determinación del factor de cobertura cuando dentro del conjunto de componentes de incertidumbre asociadas a la incertidumbre combinada predominan dos componentes de incertidumbre evaluadas como tipo B, con funciones de distribución rectangular.*

Si en la medición puede identificarse como términos dominantes dos componentes de incertidumbre evaluadas como tipo B, ($u_1(y)$ y $u_2(y)$) con funciones de distribución rectangular, las cuales se combinan en un término dominante $u_o(y)$, la incertidumbre estándar $u_c(y)$ asociada con el resultado de la medición y puede escribirse en este caso como:

$$u(y) = \sqrt{u_o^2(y) + u_R^2(y)} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

donde:

$$u_o(y) = \sqrt{u_1^2(y) + u_2^2(y)} \quad (\text{Ec. 2.22})$$

denota la contribución combinada de los dos términos dominantes y

$$u_R(y) = \sqrt{\sum_{i=3}^N u_i^2(y)} \quad (\text{Ec. 2.23})$$

la componente a la incertidumbre total de los términos no dominantes restantes.

Si las dos componentes dominantes tienen distribuciones rectangulares de valores con semi-intervalos a_1 y a_2 , la distribución resultante de su convolución es una distribución trapezoidal simétrica (ver figura 2.4) con semi-intervalos (COVENIN 3631, 2000).

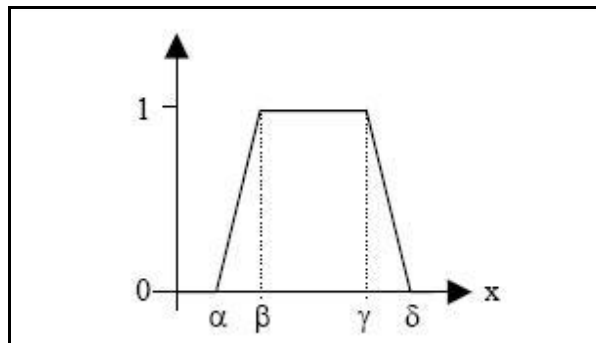


Figura 2.4. Distribución de probabilidad trapezoidal simétrica

$$a = a_1 + a_2 \text{ y } b = |a_1 - a_2| \quad (\text{Ec. 2.24})$$

de la base y la sima respectivamente, con el parámetro de borde

$$\beta = -\frac{b}{a} = \frac{|a_1 - a_2|}{a_1 + a_2} \quad (\text{Ec. 2.25})$$

En este caso el factor de cobertura se calcula por las siguientes expresiones:

$$k(p) = \frac{1}{\sqrt{\frac{1+\beta^2}{6}}} \times \frac{p(1+\beta)}{2} \quad \text{cuando} \quad \frac{p}{2-p} \leq \beta \quad (\text{Ec. 2.26})$$

$$k(p) = \frac{1}{\sqrt{\frac{1+\beta^2}{6}}} \times (1 - \sqrt{(1-p)(1-\beta^2)}) \quad \text{cuando} \quad \beta > \frac{p}{2-p} \quad (\text{Ec. 2.27})$$

2.2.3. Informe de la incertidumbre

La forma en que se tiene que informar la incertidumbre depende de cuál va ser su uso. Hay que tener en cuenta siempre que:

- Se debe ofrecer la suficiente información como para permitir que el resultado sea reevaluado si nuevos datos o informaciones están disponibles.
- Es preferible siempre ofrecer un exceso de datos a una información demasiado escasa.
- Una información completa de la incertidumbre debe incluir (COVENIN 3631, 2000):
 - Una descripción clara de los métodos usados para realizar las mediciones y para calcular la incertidumbre.
 - Una lista de todos los componentes significativos de incertidumbre evaluadas y las relaciones entre ellos, así como una completa documentación de cómo fue evaluado cada uno.

- Un informe de los valores de todas las constantes y correcciones usadas en los cálculos y en el análisis de la incertidumbre.
- El número de grados de libertad de cada uno de los componentes de incertidumbre evaluados.

En definitiva se deberían informar todos los pasos y procedimientos realizados de tal manera que cada uno de ellos pueda ser seguido fácilmente y repetido en caso de que sea necesario. Cuando los detalles de una medición, incluyendo cómo fue evaluada la incertidumbre de los resultados, son proporcionados por referencias a documentos existentes es imperativo que dichos documentos sean consistentes con los procedimientos de medida en uso.

- Cuando la medida de la incertidumbre es la incertidumbre típica combinada u_c se debería (COVENIN 3631, 2000):
 - Dar una completa información de la definición del mensurado Y .
 - Establecer claramente y sin ambigüedades como se hizo la estimación del mensurado y de la incertidumbre $u_c(y)$. Las unidades de ambos deben darse siempre.
 - Incluir la incertidumbre típica relativa $u_c(y)/y$. Siempre que $y \neq 0$ cuando sea apropiado a la medición.
 - Cuando se quiere informar la incertidumbre expandida $U = k \times u_c$ se debería (COVENIN 3631, 2000):

- Dar la definición del mensurado Y .
- Establecer el resultado de la medición como $Y = y + U$, con sus unidades correspondientes.
- Dar los valores de u_c y k usados para calcular U .
- Dar aproximadamente el grado de confianza asociado con el intervalo $y + U$ y como fue calculado.

2.3. Estudios de repetibilidad y reproducibilidad (r&R)

El objetivo principal de los estudios de r&R, es analizar las variaciones de una medición debido al instrumento de medición (repetibilidad) y al operador (reproducibilidad). Cualquier medición de un fenómeno tiene implícita una variación debida a: la variación del proceso, la variación debido al operador y la variación del equipo. A su vez, la variación del equipo es debida a: el estado de calibración, la estabilidad, la repetibilidad y la linealidad.

La variación del proceso, la variación debido al operador y la variación debido al equipo de medición, se presentan todas mezcladas cada vez que se realiza una serie de mediciones. Los estudios de r&R se enfocan en la repetibilidad y la reproducibilidad, que aunque no son la totalidad de la variación de la medición, son las más significativas. Cuando un estudio de r y R arroja un resultado mayor del 30% indica que el sistema de medición es inaceptable. No necesariamente significa que el instrumento mida incorrectamente. La causa de un elevado % r&R puede radicar en el

instrumento, en los operadores o en el método de medición (Barrentine, 2003).

Los estudios de repetibilidad y reproducibilidad encuentran aplicación en los procesos de evaluación, validación y análisis de las mediciones, estas aplicaciones son entre otras: evaluación de ensayos de aptitud, validación de métodos de calibración, análisis de comparaciones inter-laboratorio, evaluación de la incertidumbre de medición, evaluación de cartas de control, conocer la variabilidad de mediciones e instrumentos y evaluación de la deriva (estabilidad) de instrumentos.

2.3.1. Método de análisis de varianza (ANOVA)

El método ANOVA, conocido también como análisis de varianza es el método más exacto para calcular la variabilidad de un sistema de medición porque posee la ventaja de cuantificar la variación debida a la interacción entre los operadores y muestras sujetas a medición, permitiendo determinar si esta variación es aceptable o no. Se parte del modelo matemático:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (\text{Ec. 2.28})$$

Este modelo determina que, cualquier medición está compuesta por los siguientes elementos: un promedio (este promedio tiene que ser calculado sobre un gran número de mediciones) μ , los siguientes dos términos, son: el efecto o la variación debida al α_i operador sobre la parte β_j , el tercer componente es el efecto debido a la interacción operador- parte, y el ultimo termino es la combinación de la repetibilidad de su k-ésima medición.

El método de ANOVA de dos variables consiste en calcular cuatro cocientes, MSE, MSA, MSB y MSAB, que están directamente relacionados con cada uno de los sumandos de la ecuación 2.28. MSE es la llamada varianza dentro de los grupos (ya que sólo contribuye a ella la varianza dentro de las muestras), o varianza de error (ϵ_{ijk}), o cuadrados medios del error, que se calcula como la media de las “n” varianzas muestrales (cada varianza muestral es un estimador centrado de s^2 y la media de “n” estimadores centrados es también un estimador centrado y más eficiente que todos ellos). MSE es un cociente: al numerador se le llama suma de cuadrados del error y se representa por SSE y al denominador grados de libertad por ser los términos independientes de la suma de cuadrados.

MSA y MSB se llaman varianzas de factores. Se calcula a partir de la varianza de las medias muestrales y es también un cociente; al numerador se le llama suma de cuadrados de los tratamientos (se le representa por SSA o SSB) y al denominador (a-1) ó (b-1) grados de libertad (tabla 2.3).

Tabla 2.3. ANOVA para un sistema de medición con dos factores (Barrentine, 2003)

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios
Operador	SSA	$a-1$	$MSA= SSA/(a-1)$
Partes	SSB	$b-1$	$MSB= SSB/(b-1)$
Interacción	SSAB	$(a-1)(b-1)$	$MSAB= SSAB/(a-1)(b-1)$
Error	SSE	$ab(n-1)$	$MSE= SSE/ ab(n-1)$
Total	SST	$N-1$	

Los pasos que se deben seguir para realizar la tabla del ANOVA de dos factores son:

- Se calcula la suma total de todos los datos con la ecuación 2.29.

$$T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n x_{ijk} \quad (\text{Ec. 2.29})$$

- Se calcula la suma del cuadrado de todos los datos, definida por la ecuación 2.30.

$$T_x^2 = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n x_{ijk}^2 \quad (\text{Ec. 2.30})$$

donde x_{ijk} son cada uno de los datos del experimento.

- Se calcula la suma al cuadrado de las tres mediciones por cada muestra por cada operador, dividido por el tamaño muestral.

$$T_c^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b T_{ij}^2 \quad (\text{Ec. 2.31})$$

donde T_{ij} es la suma de los datos de cada muestra por cada operador.

- Se calcula la suma al cuadrado de los datos totales por cada operador, dividido entre su espacio muestral respectivo, de acuerdo a la ecuación 2.32.

$$T_1^2 = \frac{1}{bn} \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n T_{jk}^2 \quad (\text{Ec. 2.32})$$

donde T_{jk} es la suma de los datos de cada operador.

- Se calcula la suma al cuadrado de los datos obtenidos por cada muestra, dividido entre su tamaño muestral respectivo como lo muestra la ecuación 2.33.

$$T_2^2 = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n T_{ik}^2 \quad (\text{Ec. 2.33})$$

donde T_{ik} es la suma de los datos para cada muestra.

- Se calcula las sumas de los cuadrados necesarios para la construcción de la tabla ANOVA, por medio de las siguientes ecuaciones:

$$SSA = T_1^2 - \frac{T^2}{N} \quad (\text{Ec. 2.34})$$

$$SSB = T_2^2 - \frac{T^2}{N} \quad (\text{Ec. 2.35})$$

$$SSAB = T_c^2 + \frac{T^2}{N} - T_1^2 - T_2^2 \quad (\text{Ec. 2.36})$$

$$SSE = T_x^2 - T_c^2 \quad (\text{Ec. 2.37})$$

$$SSA = T_x^2 - \frac{T^2}{N} \quad (\text{Ec. 2.38})$$

Después de obtener la tabla ANOVA, se procede a calcular la variación del sistema de medida. Aunque el fin del método es determinar si existe sesgo de cualquiera de los dos factores (o más), se han desarrollado

fórmulas para poder identificar claramente reproducibilidad y repetibilidad, de la siguiente forma:

$$\sigma^2_{repetibilidad} = \sigma^2 r = MSE \quad (\text{Ec. 2.39})$$

$$\sigma^2_{reproducibilidad} = \sigma^2 R = \frac{MSA - MSAB}{bn} \quad (\text{Ec. 2.40})$$

$$\sigma^2_{Interacción} = \sigma^2 I = \frac{MSAB - MSE}{n} \quad (\text{Ec. 2.41})$$

$$\sigma^2_{Parte} = \sigma^2 P = \frac{MSA - MSAB}{na} \quad (\text{Ec. 2.42})$$

Con las varianzas de la repetibilidad, reproducibilidad, interacción y parte se calcula el rango esperado de estos componentes, es decir de cada varianza se calcula su desviación normal (raíz cuadrada) y se multiplica por el valor “z” según el intervalo de confianza, por ejemplo a un 99% de confianza, se multiplica por 5,1517.

La relación entre la repetibilidad y la reproducibilidad está dada por:

$$r \& R = \sqrt{r^2 + R^2 + I^2} \quad (\text{Ec. 2.43})$$

El porcentaje de la relación entre repetibilidad y reproducibilidad ($r \& R$) se calcula en base a la variación total del sistema, que no es más que la suma de las varianzas debidas a la repetibilidad, reproducibilidad, interacción y parte. Adicionalmente es posible calcular el porcentaje de repetibilidad y reproducibilidad por separado, empleando el mismo criterio.

$$\text{Variación total} = Vt = \sqrt{r^2 + R^2 + I^2 + P^2} \quad (\text{Ec. 2.44})$$

Luego de realizar los cálculos, se interpretan los resultados aplicando los siguientes criterios:

- Si $\%r \& R \leq 10\%$, el sistema de medición es aceptable.
- Si $10\% \leq \%r \& R \leq 30\%$, el sistema de medición puede ser estable según su uso, aplicación, costo de instrumento de medición y costo de reparación.
- Si $\%r \& R > 30\%$, el sistema de medición es considerado como no aceptable y requiere de mejoras en cuanto al operador, equipo, método, condiciones, etc.

Al analizar la información que arroja el estudio de r&R es posible evaluar las causas que originan la variación del sistema o del instrumento. Por ejemplo, si la repetibilidad es grande comparada con la reproducibilidad las razones podrían ser:

- El instrumento necesita mantenimiento,
- El equipo requiere ser rediseñado para ser más rígido,
- El montaje o ubicación donde se efectúan las mediciones necesita ser mejorado,
- Existe una variabilidad excesiva entre las partes,

Si la reproducibilidad es grande comparada con la repetibilidad, entonces las causas podrían ser:

- El operador o metrólogo necesita mejor entrenamiento en cómo utilizar y leer el instrumento,
- La indicación del instrumento no es clara,
- No se han mantenido condiciones de reproducibilidad (ambientales, montaje, fluidos, etc.),
- El instrumento de medición presenta deriva (Aranda, 1999).

2.4. Cromatografía

2.4.1. Definición y clasificación

La característica que distingue a la cromatografía de la mayoría de los métodos físicos y químicos de separación, es que se ponen en contacto dos fases mutuamente inmiscibles. La fase estacionaria y la móvil. Una muestra que se introduce en la fase móvil es transportada a lo largo de la columna que contiene una fase estacionaria distribuida. Las especies de la muestra experimentan interacciones repetidas (repartos) entre la fase móvil y la fase estacionaria. Cuando ambas fases se han escogido en forma apropiada, los componentes de la muestra se separan gradualmente en bandas en la fase móvil. Al final del proceso los componentes separados emergen en orden creciente de interacción con la fase estacionaria (Willett, 1997).

Los solutos separados se recuperan en tiempos diferentes en el efluente de la columna. Los modelos clásicos de operación de la cromatografía son: cromatografía por elución, análisis frontal y desarrollo por desplazamiento; las características básicas de estas técnicas se ilustran en la figura 2.5. Con frecuencia, cada uno de los modos diferentes puede realizarse con los mismos equipos y fase estacionaria. Sin embargo, los resultados son bastante diferentes entre los tres casos (Perry, 2001).

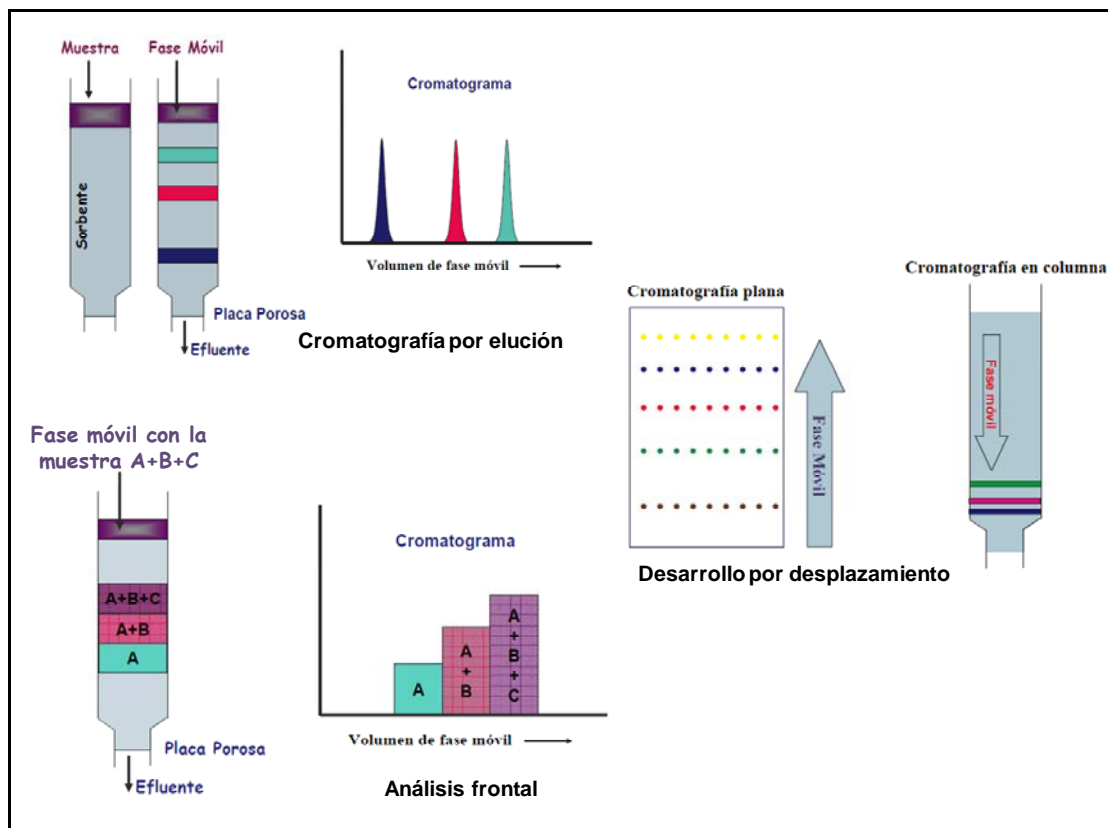


Figura 2.5. Modo de separación de la cromatografía para la separación de una mezcla de componentes

2.4.1.1. Cromatografía por elución

Los componentes de la fase móvil suministrada a la columna después de la introducción de la alimentación tienen menos afinidad por la fase

estacionaria que cualquiera de los solutos de la alimentación. En condiciones de trazas, los solutos de la alimentación viajan a lo largo de la columna como bandas o zonas a velocidades diferentes que dependen solamente de la composición de la fase móvil y de la temperatura de operación, y que salen de la columna en tiempos diferentes.

Existen dos variantes de esta técnica: elución isocrática y elución con gradiente, cuando la composición de la fase móvil varía durante la separación. Con frecuencia la elución isocrática es el método elegido para el análisis y en aplicaciones de proceso, cuando las características de retención de los solutos, que deben separarse, son similares y no muy sensibles a cambios muy pequeños en las condiciones de operación, las cuales permanecen constantes, lo que significa una composición constante de la fase móvil (polaridad constante) y a su vez equivale a una temperatura constante en cromatografía de gases (separación isoterma).

En la elución por gradiente, la fuerza de elución de la fase móvil aumenta gradualmente después de suministrar la alimentación a la columna. Generalmente, la elución con gradiente es más apropiada para la separación de mezclas complejas que contienen a la vez especies de interacción débilmente con la fase estacionaria y especies que interaccionan fuertemente (Perry, 2001).

2.4.1.2. Análisis frontal

La mezcla de alimentación que se desea separar se alimenta en continuo a la columna donde los componentes de la mezcla se retienen competitivamente en la fase estacionaria. Estos solutos se separan parcialmente en una serie de frentes, precedidos aguas abajo por las

especies menos fuertemente retenidas, formando una banda de componentes puros, y aguas arriba, por la mezcla de la alimentación. Esta técnica está mejor adaptada para la separación de impurezas fuertemente adsorbidas presentes en cantidades de trazas de un producto de interés no retenido o débilmente retenido. En éste caso puede procesarse una gran cantidad de alimentación antes de que las impurezas empiecen a aparecer. Cuando se alcanza este punto, se lava el lecho para eliminar cualquier producto deseado de los vacíos intersticiales y se regenera el adsorbente (Perry, 2001).

2.4.1.3. Desarrollo por desplazamiento

La columna está parcialmente cargada con la mezcla de la alimentación como en el análisis frontal, por lo general para condiciones en las que todos los solutos de interés están fuertemente y competitivamente retenidos por la fase estacionaria. Se detiene entonces el suministro de la alimentación y se introduce en la columna una fase móvil que contiene el desplazador, un componente que tiene una afinidad por la fase estacionaria más fuerte que cualquiera de los componentes de la alimentación.

Como en la cromatografía frontal, las especies retenidas menos fuertemente tienden a migrar más rápidamente hacia la salida de la columna concentrándose en la banda más lejana del frente desplazador, mientras que el soluto más fuertemente adsorbido tiende a moverse más lentamente concentrándose en una banda adyacente al frente del desplazador (Perry, 2001).

2.4.2. Cromatografía de gas

La cromatografía de gas es una técnica para separar sustancias volátiles por medio de la filtración de una corriente de gas sobre una fase estacionaria. Si la fase estacionaria es un sólido impregnado por un líquido, se habla de cromatografía de Gas-Líquido (C.G.L). Si por el contrario la fase estacionaria es solo un sólido, se está en presencia de la cromatografía Gas-Sólido. La amplia variedad de fases líquidas con temperaturas máximas hasta 400 °C hacen de la C.G.L. la forma más versátil y selectiva de la cromatografía de gas (Perry, 2001).

En la C.G.L tienen lugar procesos de adsorción del componente de la mezcla gaseosa en la superficie del líquido fijo, de disolución del mismo en el líquido y de adsorción en la superficie del sólido portador de este líquido fijo.

2.4.2.1. Ventajas de la cromatografía de gas

La gran ventaja de la cromatografía gaseosa es la rapidez de la separación, la cual se determina principalmente, por el tiempo de paso de los componentes de la mezcla gaseosa a través de la columna. Generalmente los componentes de la muestra se separan completamente y se mezclan solo con un gas inerte, el cual se regenera continuamente en la columna, haciendo más fácil la determinación cuantitativa y el tiempo de análisis.

Además de tales aplicaciones analíticas de la separación de los componentes de las mezclas, sobre la base de su diferente adsorción o solubilidad, la cromatografía gaseosa puede ser aplicada para resolver el problema inverso, es decir, para la rápida determinación de la adsorción y el calor de adsorción, magnitud de la superficie del sólido y sus propiedades

químicas, así como para la determinación de las propiedades termodinámicas de la solución en el líquido inmóvil.

Una desventaja es que componentes que se retienen fuertemente se mueven muy lentamente o en algunos casos permanecen inmóviles. Esta dificultad se puede superar programando la temperatura de la columna para reducir el tiempo de elución, lo que implica el aumento de la temperatura de la columna durante un análisis, para proporcionar análisis más rápidos y más versátiles (Willett, 1997).

2.5. Gas natural

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos parafínicos que incluye el metano, en mayor proporción, y otros hidrocarburos en proporción menores y decrecientes. Esta mezcla contiene, generalmente, impurezas, tales como vapor de agua, sulfuro de hidrogeno, dióxido de carbono y otros gases inertes.

El gas natural se compone de hidrocarburos con puntos de ebullición muy bajos. El metano es el principal constituyente de este combustible con un punto de ebullición de 119 K (-154 °C; -245 °F). El etano, con un punto de ebullición de 184 K (-89 °C; -128 °F), puede estar presente en cantidades hasta de 10%; el propano, cuyo punto de ebullición es de hasta 231 K (-42 °C; -44 °F), hasta 3%. El butano, pentano, hexano, heptano y octano también pueden estar presentes (Perry, 2001). En la tabla 2.4 se muestra la composición típica del gas natural en diferentes áreas de Venezuela.

Tabla 2.4. Composición típica del gas natural en diferentes áreas de Venezuela en % volumen (Martínez, 2005)

Componente	Occidente (Gas asociado)	Guárico (Gas Libre)	Oriente (Gas libre)	Oriente (Gas asociado)	Costa Afuera (Gas libre)
Metano	73,1	90,6	76,9	75,1	90,5
Etano	11,0	2,6	5,8	8,0	5,0
Propano	6,0	1,1	2,5	4,6	2,2
i-Butano	1,1	0,4	0,5	0,9	0,4
n-Butano	1,9	0,2	0,6	1,1	0,7
i-Pentano	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3
n-Pentano	0,5	0,2	0,2	0,3	0,2
Hexanos	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2
Heptanos	0,4	0,3	0,4	0,2	0,2
Dióxido de carbono	4,4	4,0	12,5	9,2	0,2
Nitrógeno	0,5	-	0,1	0,1	0,1

2.5.1. Clasificación del gas natural

En general el gas natural puede clasificarse como:

- *Gas dulce*: aquel que contiene cantidades de sulfuro de hidrogeno (H_2S), menores a 4 ppmv. La GPSA define un gas apto para ser transportado por tuberías como aquel que contiene menos de 4 ppmv de H_2S ; menos del 3,0% de CO_2 y 6 a 7 libras de agua por millón de pies cúbicos en condiciones normales (pcn).
- *Gas agrío o ácido*: aquel que contiene cantidades apreciables de sulfuro de hidrogeno, dióxido de carbono (CO_2) y otros componentes ácidos (COS , CS_2 , mercaptanos, etc.) razón por la cual se vuelve corrosivo en presencia de agua libre.
- *Gas rico (húmedo)*: aquel del cual se pueden obtener cantidades apreciables de hidrocarburos, C_3^+ de, aproximadamente 3,0 GP (galones

por 1.000 pies cúbicos en condiciones normales). No tiene ninguna relación con el contenido de vapor de agua que pueda contener el gas.

– *Gas pobre (seco)*: un gas que prácticamente está formado por metano (C_1) y etano (C_2). Sin embargo, en sistemas de compresión de gas, se habla de gas húmedo, al que contiene vapor de agua y “gas seco“, al que no contiene vapor de agua (Pérez, Martínez, 1994).

2.5.2. Ventajas del gas natural

– Es un combustible relativamente económico y por ser un producto natural no requiere de un procesamiento significativo; su costo es sensiblemente menor que el de otros combustibles alternos.

– Procesando el gas natural en plantas especialmente diseñadas se obtienen productos líquidos (LGN), formados por Etano, Propano, Butanos y otros componentes más pesados.

– En procesos de obtención del mineral de hierro: el gas natural se utiliza para obtener el hidrógeno requerido para la reducción del mineral de hierro en plantas siderúrgicas, también en plantas de aluminio.

CAPÍTULO 3: DESARROLLO DEL PROYECTO

3.1. Identificación de las fuentes de incertidumbre asociada al proceso análisis cromatográfico de gas natural mediante diagramas de causa y efecto

Previo a la identificación de las fuentes de incertidumbre asociadas al proceso de análisis de gas natural por cromatografía de gas, se especificó la magnitud y el procedimiento utilizado en la caracterización de muestras de gas natural; todo esto atendiendo a lo establecido en la “Guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones” (COVENIN 3631:2000).

3.1.1. Definición del procedimiento y del modelo matemático

En la caracterización de muestras de gas natural se emplea un microcomatógrafo de gases Agilent 3000 (GC), amparado en la técnica de análisis de cromatografía de gas. El principio de separación está basado en la retención selectiva, permitiendo identificar y determinar las cantidades de los componentes presentes en muestras de mezclas de gas natural. Se emplea como gas portador o fase móvil, helio.

El análisis cromatográfico se lleva a cabo bajo la norma ASTM 1945: “Método de prueba estándar para el análisis de gas natural por cromatografía de gases”; la concentración de cada componente, de acuerdo a la norma, se calcula como:

$$C_i = C_R \times \left(\frac{A}{B}\right) \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde:

C_i = concentración del componente en la muestra, % mol

A = altura de pico del componente en la muestra, mm

B = altura de pico del componente en el patrón, mm

C_R = concentración del componente en el patrón de referencia, % mol

La norma ASTM 1945 establece que la identificación de componentes se debe hacer hasta C_6^+ , no obstante, con el GC la lectura y cuantificación de picos cromatográficos se hace hasta C_{10}^+ ; la ampliación del procedimiento establecido en la norma ASTM 1945, es un método que debe validarse por parte de la Unidad de Control de calidad, laboratorio Santa Rosa.

El microcromatógrafo de gases se manipula mediante un software de control de Agilent (Cerity Chemical para micro GC 3000); controla todas las funciones del GC y lleva a cabo los análisis. Por lo tanto la cuantificación de los componentes de muestras de gas natural se realiza directamente en el software de control; quedando el modelo matemático como se define a continuación:

$$\%mol_i = \%mol_{iGC} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde:

$\%mol_i$ = porcentaje del componente i en la muestra de gas natural.

$\%mol_{iGC}$ = porcentaje del componente i en la muestra de gas natural identificado por el GC.

3.1.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

Para la identificación de las posibles fuentes de incertidumbre asociadas al proceso de análisis cromatográfico de gas natural, fue

necesario un reconocimiento amplio del área donde se lleva a cabo la investigación, así como de las etapas que anticipan el ensayo de las muestras; que en términos metrológicos se llamarían, etapa pre-metrológica y etapa metrológica. Tal reconocimiento implicó la identificación de las condiciones operacionales y la manipulación de los equipos e instrumentos involucrados en el proceso.

En la figura 3.2 se muestra un diagrama de causa y efecto donde se reflejan las componentes que pudieran influir en la incertidumbre del proceso de medición.

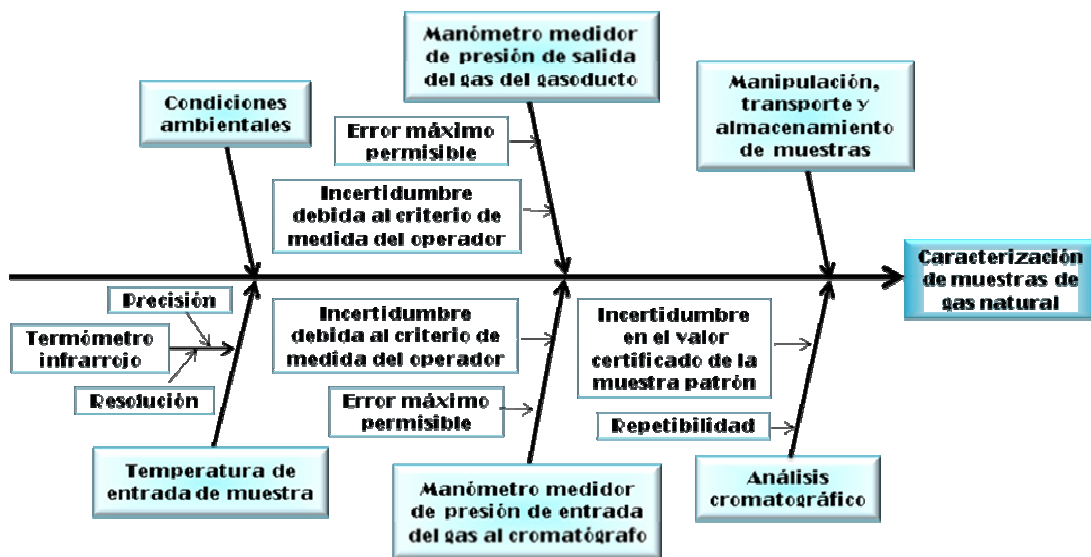


Figura 3.1. Diagrama de causa y efecto de las posibles fuentes de incertidumbre del proceso de caracterización de muestras de gas natural

3.2. Valoración de cada fuente de incertidumbre empleando las herramientas estadísticas de los sistemas de medición

Antes de estimar el aporte de cada fuente de incertidumbre fue necesario puntualizar las componentes que verdaderamente influyen en el proceso metrológico. En tal sentido, basado en la experiencia adquirida durante la investigación y apoyándose en consultas hechas al personal que labora en el laboratorio Santa Rosa, se acordó resumir que las componentes que aportan valor a la incertidumbre total del proceso de análisis cromatográfico de gas natural, son las mostradas en la figura 3.2. Por lo tanto fueron descartadas las siguientes componentes como fuentes de incertidumbre:

- *Condiciones ambientales:* se rechazaron las condiciones ambientales como fuente de incertidumbre debido a que las muestras de gas natural se toman sólo si las condiciones cumplen con las características especificadas en el procedimiento de muestreo S-GM-SLOP-CC-IT-02.

- *Manipulación, transporte y almacenamiento de muestras:* no aporta valor a la incertidumbre, ya que se cumple con el procedimiento establecido en el manual de trabajo para la manipulación, transporte y almacenamiento de la muestra (S-GM-SLOP-CC-IT-01). Si la muestra sufre pérdida de presión, debido a la fuga de ésta, es detectada al momento de realizar el análisis, por lo cual se interrumpe el ensayo cromatográfico y se debe volver a tomar la muestra.

- *Manómetro medidor de presión de salida del gas del gasoducto:* esta componente se descartó como fuente de incertidumbre dado que el valor de

presión leído en el instrumento es netamente de referencia y por consiguiente no afecta el proceso de medida.

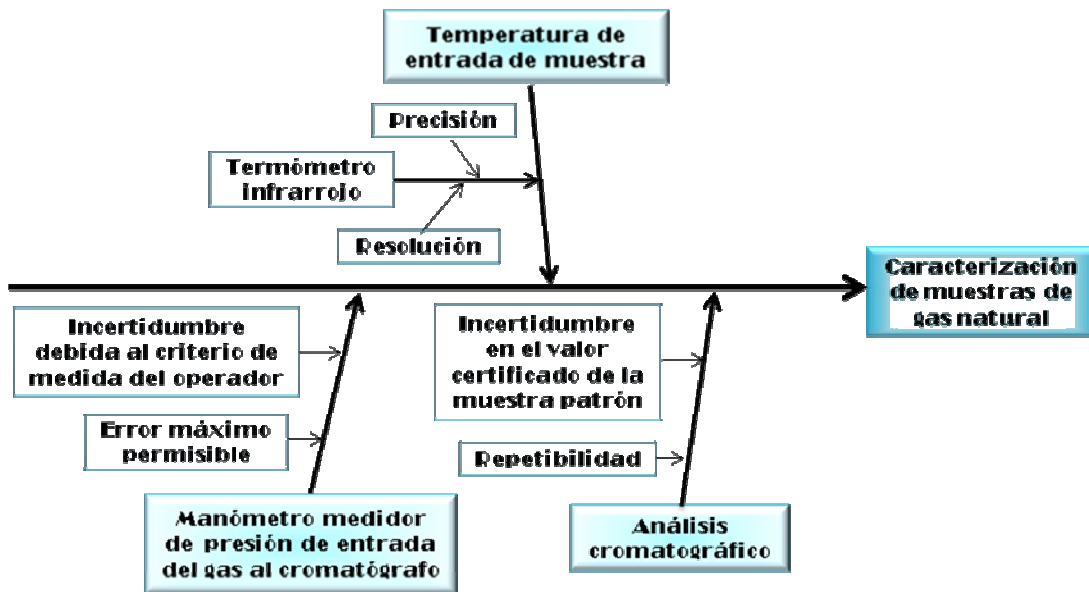


Figura 3.2. Diagrama de causa y efecto para las componentes de la incertidumbre en la caracterización de muestras de gas natural

3.2.1. Cuantificación de la incertidumbre estándar, $u_A(x_i)$

Existen tres componentes principales que influyen en la incertidumbre; cada una de estas componentes principales tiene otras fuentes de incertidumbre que se detallan en el diagrama de causa y efecto de la figura 3.2. Con base en lo anterior se realizó el cálculo del aporte de cada fuente de incertidumbre, aplicando las ecuaciones y criterios especificados en el capítulo dos, adaptándolos para cada caso.

- *Análisis cromatográfico*: esta componente de incertidumbre es quizás la de mayor importancia dado que se evalúa la incertidumbre proporcionada por el equipo de medición principal. De esta fuente se determinó únicamente la

componente debida a la repetibilidad del instrumento; la componente debido a la incertidumbre del valor certificado de la muestra patrón no se estimó en este caso, a causa de que no se posee información relevante en los certificados de la muestra patrón que se emplea en el laboratorio de ensayo.

La incertidumbre por repetibilidad es tipo A, para su cálculo fue necesario que un operador replicara tres veces el análisis para una misma muestra de gas, manteniendo igual condición de temperatura; el resultado detallado de cada análisis así como el procedimiento que se siguió para su ejecución, se muestran en los anexos C y G respectivamente. La determinación de la incertidumbre estándar se realizó separadamente por cada componente presente en la mezcla de gas natural; se aplicaron las ecuaciones 2.2 y 2.4 para cada caso. El ejemplo siguiente muestra el cálculo de incertidumbre estándar asociada a la medición del componente metano (CH_4).

$$x_M = \bar{q} = \frac{(80,057 + 80,066 + 80,089)}{3} = 81,071 \text{ \%mol}$$

$$u_A(x_M) = \sqrt{\frac{(80,057 - 81,071)^2 + (80,066 - 81,071)^2 + (80,089 - 81,071)^2}{3(3-1)}} = 95,277 \times 10^{-4} \text{ \%mol}$$

donde:

x_M = Valor promedio de la composición de metano para $n=3$.

$u_A(x_M)$ = Incertidumbre estándar por repetibilidad en la medición del componente metano.

– *Medición de presión de entrada de gas al cromatógrafo:* el fabricante del GC estableció que la presión a la cual se debe introducir la muestra de gas natural a ser analizada, conviene que esté comprendida entre 0 y 30 psi.

Esta fuente de incertidumbre se valoró considerando la incertidumbre debida al criterio de medida del operador y el error máximo permisible (EMP) del instrumento.

El criterio de medida del operador está íntimamente ligado a la apreciación de lecturas del instrumento (mínima división); para este caso la mínima división del manómetro es 0,5 psi (anexo E). Por su parte el EPM refleja la inexactitud del instrumento; este valor se determinó basándose en la clase de exactitud indicada por el fabricante y en lo señalado en la norma ASME B40.1-1991. Para un manómetro con clase de exactitud de 0,5 (2A), el valor correspondiente de EPM es $\pm 0,5\%$.

En la cuantificación de estas fuentes de incertidumbre se empleó la ecuación 2.7, sustituyendo el numerador según el caso; así, para la incertidumbre debida al criterio de medida del operador se obtuvo:

$$u_B(A) = \frac{0,5 \text{ psi}}{2\sqrt{3}} = 0,1 \text{ psi}$$

la incertidumbre debida al EMP, resultó como:

$$u_B(EMP) = \frac{0,5 \times 10^{-2} \text{ psi}}{\sqrt{3}} = 0,3 \times 10^{-2} \text{ psi}$$

donde:

$u_B(A)$ = Incertidumbre estándar tipo B debido a la apreciación del manómetro.

$u_B(EMP)$ = Incertidumbre estándar tipo B debido al EMP del manómetro.

– *Temperatura de entrada de muestra:* a la hora del análisis se deben simular las condiciones de temperatura a la cual se toman inicialmente las

muestras de gas natural; el calentamiento de las muestras se realiza con una manta térmica y la lectura de temperatura respectiva, se toma con un termómetro infrarrojo. Por lo tanto se consideró la temperatura de entrada de muestras como fuente de incertidumbre y se estimó su aporte a través de la resolución de la lectura y la precisión del instrumento, ambas especificadas por el fabricante.

Las especificaciones técnicas del instrumento de medida (termómetro infrarrojo) refieren que la resolución y precisión de éste son 0,1 °F y 0,02 °F (2%), respectivamente (anexo E). Tales componentes son tipo B y se determinó su aporte empleando la ecuación 2.7, adaptándola para cada caso.

$$u_B(r) = \frac{0,1 \text{ } ^\circ\text{F}}{2\sqrt{3}} = 0,3 \times 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$u_B(p) = \frac{0,02 \text{ } ^\circ\text{F}}{\sqrt{3}} = 0,1 \times 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{F}$$

donde:

$u_B(r)$ = Incertidumbre estándar tipo B debido a la resolución del termómetro infrarrojo.

$u_B(p)$ = Incertidumbre estándar tipo B debido a la precisión del termómetro infrarrojo.

3.2.2. Cuantificación de la incertidumbre combinada, $u_c(y)$

En este apartado entra en juego los denominados coeficientes de sensibilidad (ver 2.2.2.4), los cuales describen que tan sensible es el mensurado con respecto a las variaciones en la magnitud de entrada

correspondiente. De acuerdo a lo anterior, fue preciso aclarar si existen o no argumentos correlacionados entre las variables que influyen en la incertidumbre del proceso de análisis cromatográfico de gas natural; en este caso específico se determinó que las magnitudes de entrada son estadísticamente independientes, basándose en lo siguiente:

- La temperatura de entrada de muestra se lee con un termómetro infrarrojo.
- La presión de entrada de muestra es medida con un manómetro.
- La caracterización del gas natural se lee directamente del equipo cromatográfico.

Debido a que no existen argumentos correlacionados, no se consideraron los coeficientes de sensibilidad para estimar la incertidumbre combinada, por lo que se empleó la ecuación 2.11 para su cálculo. A continuación se presenta el cálculo de la incertidumbre combinada para el componente metano.

$$u_c(\%mol_M) = \sqrt{(95,277 \times 10^{-4})^2 + 0,1^2 + (0,3 \times 10^{-2})^2 + (0,3 \times 10^{-1})^2 + (0,1 \times 10^{-1})^2} = 0,1 \%mol$$

Donde:

$u_c(\%mol_M)$ = Incertidumbre combinada en la medición del componente metano.

3.2.3. Cuantificación de la incertidumbre expandida, $U(y)$

La incertidumbre expandida se calculó mediante la ecuación 2.18. Esta ecuación hace referencia a un factor de cobertura, el cual indica el intervalo de confianza de la incertidumbre calculada.

Es posible determinar el factor de cobertura por diferentes vías (ver 2.2.2.5), en este caso particular se empleó la ecuación de Welch – Satterthwaite (Ec. 2.17), la cual permite determinar los grados efectivos de libertad (ν_{ef}), y posteriormente con la ayuda de la tabla 2.2, el factor de cobertura (k_p). Considerando los resultados obtenidos previamente para el componente metano, se determinaron los grados efectivos de libertad como sigue:

$$\nu_{ef} = \frac{0,1^4}{\frac{(95,277 \times 10^{-4})^4}{2} + \frac{0,1^4}{\infty} + \frac{(0,3 \times 10^{-2})^4}{\infty} + \frac{(0,3 \times 10^{-1})^4}{\infty} + \frac{(0,1 \times 10^{-1})^4}{\infty}} = 2 \times 10^4$$

Se consideró que el valor de ν_{ef} igual a 2×10^4 , tiende al infinito. De la tabla 2.2 se tiene que para un ν_{ef} infinito, el k_p correspondiente es igual a 2. Entonces,

$$U(\%mol_M) = 2 \times 0,1 = 0,2 \%mol$$

donde:

$U(\%mol_M)$ = Incertidumbre expandida en la medición del componente metano.

Se determinaron los ν_{ef} para cada componente de manera individual así como su factor de cobertura, indispensables para el cálculo de la

incertidumbre expandida de cada uno de ellos. El resultado detallado de los cálculos para cada componente se muestra en el anexo A.

3.2.4. Balance de incertidumbres

Se ejecutó un balance de incertidumbres que involucra el aporte total de cada fuente de incertidumbre definida en el punto 3.2. Este balance se fundamentó en el diagrama de Pareto, pretendiendo así, definir gráficamente cuáles son los aspectos prioritarios que hay que tratar, tomando en cuenta el índice de contribución de cada fuente de incertidumbre.

Para cumplir con lo anterior, se estimó la incertidumbre total estándar combinada de las fuentes de incertidumbre adjudicadas al manómetro medidor de presión de entrada de gas al cromatógrafo y a la temperatura de entrada de muestra; se empleó la ecuación 2.11, asumiendo además que no existen argumentos correlacionados. El aporte total asociado al análisis cromatográfico obedece al calculado con anterioridad debido a la repetibilidad del equipo cromatográfico.

$$u_T(GC) = 95,277 \times 10^{-4} \%mol$$

$$u_T(MP) = \sqrt{0,1^2 + (0,3 \times 10^{-2})^2} = 0,1 \text{ psi}$$

$$u_T(TM) = \sqrt{(0,3 \times 10^{-1})^2 + (0,1 \times 10^{-1})^2} = 0,3 \times 10^{-1} \text{ } ^\circ F$$

donde:

$u_T(GC)$ = Incertidumbre total debido al análisis cromatográfico.

$u_{\tau}(MP)$ = Incertidumbre total debido al manómetro medidor de presión de entrada de gas al cromatógrafo.

$u_{\tau}(TM)$ = Incertidumbre total debido a la temperatura de entrada de muestra.

Para la estructuración del gráfico se llevó a cabo la siguiente metodología:

- Se ordenaron de mayor a menor las fuentes de incertidumbre en función de la magnitud de cada una de éstas.
- Se calculó la magnitud total del conjunto de fuentes.
- Se determinó el porcentaje total que representa cada fuente, así como el porcentaje acumulado.

3.3. Análisis de la estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural mediante una prueba de repetibilidad y reproducibilidad

Se analizó la estabilidad del proceso de análisis de gas natural por cromatografía de gas, estableciendo como características más importantes que definen la calidad de los resultados, la repetibilidad y la reproducibilidad. Para ello se diseñó un experimento en el cual se siguió el siguiente esquema:

- a) Se seleccionaron y enumeraron cinco muestras de una misma corriente de gas.
- b) Se ordenaron las muestras aleatoriamente.

- c) Se seleccionaron tres analistas de laboratorio para la ejecución del ensayo.
- d) Se solicitó al primer analista que realice un ensayo cromatográfico por cada muestra y que registre sus resultados.
- e) Se reordenaron aleatoriamente las muestras.
- f) Se solicitó al segundo analista que realice un ensayo cromatográfico por cada muestra y que registre sus resultados.
- g) Se reordenaron aleatoriamente las muestras
- h) Se solicitó al tercer analista que realice un ensayo cromatográfico por cada muestra y que registre sus resultados.
- i) Se repitió dos veces la secuencia de pasos comprendidos de d) hasta h), para completar una serie de tres ensayos por cada muestra y por cada analista.

donde:

Número de operadores, $a= 3$.

Número de muestras, $b =5$.

Número de medidas para cada muestra por cada operador, $n= 3$.

Número total de datos, $N= 45$

Para la ejecución de los análisis se verificó que los operadores o analistas con los que se desarrolló el método, fuesen los que en la práctica realizan los ensayos, y que éstos no conocieran el resultado de mediciones anteriores o los de sus compañeros de análisis.

3.4.1. Construcción de la tabla ANOVA

Una vez realizados los análisis cromatográficos (anexo D), se determinaron los parámetros descritos en la tabla 2.3 para la construcción del ANOVA. Se calcularon estos parámetros para los componentes metano,

etano y propano, dado que éstos en la mayoría de los casos, están presentes en mayor proporción en las mezclas de gas natural. Por otra parte se consideró como significativo aplicar la prueba de repetibilidad y reproducibilidad únicamente a la medición de estos componentes, ya que para los fines del estudio, lo que se pretendió fue analizar la estabilidad del método utilizado para ejecutar los ensayos, y por ende la estabilidad de los resultados que de éste se originan.

Para poder construir la tabla ANOVA, se determinaron previamente los factores definidos por las ecuaciones 2.29 a 2.33. Para facilitar el cálculo se organizó en tablas el resultado de cada análisis por componente (tabla 3.1), reflejando los valores que se obtuvieron en cada repetición para cada muestra, por cada operador. Siguiendo por la misma línea de los cómputos anteriores; se muestra a continuación el cálculo de la prueba de repetibilidad y reproducibilidad realizada para el componente metano.

Tabla 3.1. Valores del componente metano (en %mol), identificado en distintas muestras de una misma corriente de gas por diferentes operadores

Operador	Repetición	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	$\Sigma=$
A	1	79,317	79,338	79,868	79,496	79,398	397,417
	2	79,500	79,758	79,540	79,893	79,454	398,145
	3	79,182	79,367	79,596	79,825	79,345	397,315
B	1	79,268	80,067	79,967	80,400	79,996	399,698
	2	79,763	80,108	80,056	80,422	80,364	400,713
	3	79,858	80,531	80,047	80,698	79,991	401,125
C	1	80,055	80,270	80,196	80,546	80,430	401,497
	2	80,089	80,545	80,066	80,165	79,454	400,319
	3	79,750	80,204	80,057	80,475	80,112	400,598
	$\Sigma=$	716,782	720,188	719,393	721,920	718,544	

Se procedió determinar T mediante la sumatoria de todos los datos, tal como lo especifica la ecuación 2.29.

$$T = 716,782 + 720,188 + 719,393 + 721,920 + 718,544 = 3596,827$$

Para determinar T_x^2 se elevó al cuadrado cada término de la tabla 3.1, y luego se calculó la sumatoria de los valores por medio de la ecuación 2.30, entonces:

Tabla 3.2. Valores cuadrados del componente metano identificado en distintas muestras de una misma corriente de gas por diferentes operadores

Operador	Repetición	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
A	1	6291,186	6294,518	6378,897	6319,614	6304,042
	2	6320,250	6361,339	6326,891	6382,891	6312,938
	3	6269,789	6299,121	6335,031	6372,031	6295,629
B	1	6283,416	6410,724	6394,721	6464,160	6399,360
	2	6362,136	6417,292	6408,963	6467,708	6458,372
	3	6377,300	6485,242	6407,522	6512,167	6398,560
C	1	6408,803	6443,273	6431,398	6487,658	6468,985
	2	6414,248	6487,497	6410,564	6426,427	6312,938
	3	6360,063	6432,682	6409,123	6476,226	6417,933
	Σ=	57087,191	57631,687	57503,325	57908,872	57368,758

$$T_x^2 = 57087,191 + 57631,687 + 57503,325 + 57908,872 + 57368,758 = 287499,833$$

En la determinación de T_c^2 se empleó la ecuación 2.31. En este caso se estableció la sumatoria de la suma al cuadrado de las tres mediciones hechas para cada muestra por cada operador, dividido entre el número de repeticiones (n=3).

$$T_c^2 = 287498,305$$

T_1^2 se estimó mediante la sumatoria de la suma cuadrado de los totales de cada repetición por cada operador, dividido entre el producto de b y n. Se empleo la ecuación 2.32.

$$T_1^2 = \frac{(397,417+398,145+397,315)^2 + (399,698+400,713+401,125)^2 + (401,497+400,319+400,598)^2}{3 \times 5}$$

$$T_1^2 = 287496,248$$

Con T_2^2 se usó la misma metodología anterior, pero esta vez calculando la sumatoria de la suma al cuadrado de los totales por cada muestra, dividido entre el producto de a y n, como lo muestra la ecuación 2.33.

$$T_2^2 = \frac{716,782^2 + 720,188^2 + 719,393^2 + 721,920^2 + 718,544^2}{3 \times 3} = 287494,161$$

A partir de la obtención de los parámetros anteriores, se determinó SSA, SSB, SSAB, SSE y SST, por medio de las ecuaciones 2.34 a 2.38.

$$SSA = 287496,248 - \frac{3596,827^2}{45} \Rightarrow SSA = 37,045 \times 10^1$$

$$SSB = 287494,161 - \frac{3596,827^2}{45} \Rightarrow SSB = 16,169 \times 10^1$$

$$SSAB = 287498,305 + \frac{3596,827^2}{45} - 287496,248 - 287494,161 \Rightarrow SSAB = 44,026 \times 10^{-1}$$

$$SSE = 287499,833 - 287498,305 \Rightarrow SSE = 15,277 \times 10^{-1}$$

$$SST = 287499,833 - \frac{3596,827^2}{45} \Rightarrow SST = 72,894 \times 10^{-1}$$

finalmente se construyó la tabla ANOVA, quedando definida como:

Tabla 3.3. Tabla ANOVA para la prueba de repetibilidad y reproducibilidad en la medición del componente metano por cromatografía de gas

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios
Operador	$37,045 \times 10^{-1}$	2	$MSA = 18,523 \times 10^{-1}$
Partes	$16,169 \times 10^{-1}$	4	$MSB = 40,422 \times 10^{-2}$
Interacción	$44,026 \times 10^{-1}$	8	$MSAB = 55,032 \times 10^{-3}$
Error	$15,277 \times 10^{-1}$	30	$MSE = 50,923 \times 10^{-3}$
Total	$72,894 \times 10^{-1}$	45	

3.4.2. Estimación de la variación del sistema de medida

Luego de la construcción de la tabla ANOVA, se determinaron los porcentajes de repetibilidad y reproducibilidad, así como la relación repetibilidad - reproducibilidad (r&R).

En primera instancia se determinó varianza por repetibilidad, reproducibilidad, interacción y parte, del sistema de medida, por medio de las

ecuaciones 2.39 a 2.42. A cada valor de varianza obtenido se le determinó su desviación normal y se multiplico por 5,1517, correspondiente a un intervalo de confianza de 99%.

$$\sigma^2 r = 0,051 \Rightarrow r = 5,1517 \times \sqrt{50,923 \times 10^{-3}} = 11,635 \times 10^{-1}$$

$$\sigma^2 R = \frac{18,523 \times 10^{-1} - 55,032 \times 10^{-3}}{3 \times 5} = 11,982 \times 10^{-2} \Rightarrow R = 5,1517 \times \sqrt{11,982 \times 10^{-2}} = 17,833 \times 10^{-1}$$

$$\sigma^2 I = \frac{55,032 \times 10^{-3} - 50,923 \times 10^{-3}}{3} = 13,697 \times 10^{-4} \Rightarrow I = 5,1517 \times \sqrt{13,697 \times 10^{-4}} = 19,066 \times 10^{-2}$$

$$\sigma^2 P = \frac{40,422 \times 10^{-2} - 55,032 \times 10^{-3}}{3 \times 3} = 38,799 \times 10^{-3} \Rightarrow P = 5,1517 \times \sqrt{38,799 \times 10^{-3}} = 10,147 \times 10^{-1}$$

Una vez establecidos los valores de r , R , I y P , se continuó con la determinación de la relación repetibilidad-reproducibilidad ($r\&R$) y de la variación total, ambas definidas por las ecuaciones 2.43 y 2.44 respectivamente.

$$r \& R = \sqrt{(11,635 \times 10^{-1})^2 + (17,833 \times 10^{-1})^2 + (19,066 \times 10^{-2})^2} \Rightarrow r \& R = 21,378 \times 10^{-1}$$

$$Vt = \sqrt{(11,635 \times 10^{-1})^2 + (17,833 \times 10^{-1})^2 + (19,066 \times 10^{-2})^2 + (10,147 \times 10^{-1})^2} \Rightarrow Vt = 23,664 \times 10^{-1}$$

Finalmente se obtienen los porcentajes de repetibilidad, reproducibilidad y la relación repetibilidad - reproducibilidad ($r\&R$), a partir de la variación total del sistema.

$$\%r = \frac{11,635 \times 10^{-1}}{23,664 \times 10^{-1}} \times 100\% \Rightarrow \%r = 49,168$$

$$\%R = \frac{17,833 \times 10^{-1}}{23,664 \times 10^{-1}} \times 100\% \Rightarrow \%R = 75,359$$

$$\%r \& R = \frac{21,378 \times 10^{-1}}{23,664 \times 10^{-1}} \times 100\% \Rightarrow \%r \& R = 90,340$$

Este procedimiento se aplicó a las mediciones hechas a los componentes etano y propano; los resultados son mostrados en el anexo B.

De manera análoga se ejecutaron, a partir los resultados, gráficos para la medición de cada componente puesto a prueba; tales gráficos contemplaron los valores medios para cada muestra por operador.

3.4. Elaboración de una instrucción de trabajo para la estimación de incertidumbre y estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural

Cumpliendo con los requerimientos establecidos en la norma ISO 17025, se elaboraron instructivos de trabajo para describir los pasos necesarios en la determinación de incertidumbre de medición y de estabilidad de resultados derivados de los análisis por cromatografía de gas, de muestras de gas natural. El propósito fundamental de dicho instructivo es que no haya ambigüedad alguna en cuanto a la ejecución de las metodologías, cuando el analista del laboratorio deba reproducir los métodos que se refieren en la instrucción de trabajo.

La instrucción de trabajo se realizó de manera individual por cada método descrito con anterioridad (ver 3.2 y 3.3), teniendo por título para la primera: “Instrucción de trabajo para la evaluación de incertidumbre de medición en el método de ensayo de gas natural por cromatografía de gas”, y para la segunda: “Instrucción de trabajo para la evaluación de estabilidad del método de ensayo de gas natural por cromatografía de gas”.

Para fines prácticos, aunado a la metodología definida en cada instructivo, se describieron ejemplos de cálculos para el desarrollo de habilidades de los analistas. El formato que se empleó para la elaboración de los instructivos de trabajo siguió la metodología descrita en la norma ISO 9001, Sistemas de Gestión de Calidad, a fin de garantizar la homogeneidad en la documentación de los métodos que se han adoptado en el Laboratorio de control de Calidad. Los instructivos de trabajo se muestran detalladamente en el anexo F.

3.5. Diseño de una hoja de cálculo de incertidumbre y estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural

Atendiendo a los requerimientos por parte de la Unidad de Control de Calidad, laboratorio Santa Rosa y como complemento de lo expuesto anteriormente, se desarrollaron métodos de cálculo en hojas de Microsoft Excel®, aprovechando las ventajas que brinda esta herramienta informática.

Son múltiples las funciones que se pueden ejecutar con Microsoft Excel®, sin embargo, en este caso se dispuso del diseño de hojas de cálculo, con miras a facilitar y mecanizar la determinación de incertidumbre

de medición y la prueba de repetibilidad y reproducibilidad; ambas relacionadas con el análisis de gas natural por cromatografía de gas.

3.5.1. Hoja de cálculo para la determinación de incertidumbre de medición asociada al análisis de gas natural por cromatografía de gas

En el diseño de la hoja de cálculo para la determinación de la incertidumbre, se tomaron en cuenta las consideraciones evaluadas en el apartado 3.1 y 3.2 de este capítulo, por lo que la evaluación tipo A de la incertidumbre estándar por repetibilidad, se ejecutará a partir de tres mediciones por cada muestra analizada.

En la cuantificación de la incertidumbre combinada, los valores de incertidumbre aportados por el manómetro medidor de presión de entrada del gas al cromatógrafo y a la temperatura de entrada de muestra, se mantienen constantes a lo largo del cálculo; no obstante, tales valores pueden variar a futuro, una vez que hayan hecho ajustes para minimizar el error que éstos proporcionan. Las componentes consideradas para evaluar la incertidumbre combinada en esta hoja de cálculo no es excluyente, por el contrario queda abierta la opción de añadir o descartar fuentes de incertidumbre siempre y cuando se hagan modificaciones al método establecido para ejecutar los ensayos cromatográficos.

Tal como se demostró en la sección 3.2.3, se usó en la hoja de cálculo, para determinar la incertidumbre expandida, un factor de cobertura igual a 2 cuyo intervalo de confianza correspondiente es de 95,45 %, lo que indica que existe un 95,45 % de probabilidad de que el intervalo *composición_i* $\pm U$, contenga la composición verdadera de la muestra analizada.

La hoja de cálculo se anexará a otras hojas de Microsoft Excel® (figura 3.3), diseñadas con anterioridad por el personal adscrito a la Unidad de Control de Calidad, para normalizar los valores resultantes de los análisis cromatográficos de las muestras, y donde también se registrará el resultado de la incertidumbre expandida asociada a las mediciones y se crea el informe final que es emitido al cliente.

ANÁLISIS NO.: 0532		MUESTRA 1			MUESTRA 2			MUESTRA 3		
Descripción Sitio Muestreo										
No. Muestra Especial:	48	MIPA EF -1								
Sitio	GAS DE 800 PSI A PTA									
Hora	10:40 a.m.	VAN A LA FECHA : MUESTRAS ESPECIALES								
Temperatura (°F)	102									
Presión (PSI):	530									
Volumen Manejado(MMPCND)	-									
Fecha de Recepción	23/09/09									
Fecha del Análisis	01/10/09									
Fecha del Muestreo	23/09/09									
Contenido de H2O (LB/MMPCN):										
Contenido de H2S (PPM):										
Punto de Rocío (°F):										
Condiciones Ambientales Durante:		I-BUTANO			N-BUTANO			I-PENTANO		
El Muestreo	Normales	N-PENTANO			HEXANOS			HEPTANOS		
El Ensayo	Normales	OCTANOS			NONANO			DECANO		
Opiniones e Interpretaciones:		N2			CH4			CO2		
		ETANO			PROPANO					
		100			100			100		
		CODIGO: 23-09-2009-532-1B 21-09-09 531-2 :: 23-09-2009-532-3 :								
		Captura Datos de Las Muestras			Ver Resultados			Guardar Registro		
		Imprimir Informe			Imprimir Sabana			Copiar Informe		
								Copiar Sabana Fuentes 1200		

Figura 3.3. Hoja de Microsoft Excel® donde se capturan y normalizan lo datos de cada análisis cromatografico (U.C.C. Santa Rosa)

A32 Muestreo		DITRITO PRODUCCION GASANACO GERENCIA MANEJO DE GAS SUPERINTENDENCIA DE LOGISTICA OPERACIONAL UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD														
DATOS DE LA MUESTRA PARA EL ENSAYO DE FUENTES DE 1200 MAY-AGO 2010																
Ensayo No.:	0158	Descripción Sitio Muestreo		MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3										
Medidor	631	PTA.SJ.IV		I-BUTANO	0.501	0.501	0.501									
Sitio	DESCARGA DE 1200 PSI			N-BUTANO	0.557	0.557	0.557									
Hora	10:15 a.m.			I-PENTANO	0.304	0.304	0.304									
Temperatura (°F)	153			N-PENTANO	0.177	0.177	0.177									
Presión (PSI):	1100			HEXANOS	0.081	0.081	0.081									
Volumen Manejado(MMPCND)				HEPTANOS	0.046	0.046	0.046									
Fecha de Recepción	07/05/10			OCTANOS	0.022	0.022	0.022									
Fecha del Ensayo	11/06/10			NONANO												
Fecha del Muestreo	07/05/10			DECANO												
Contenido de H2O (LB/MMPCN):				H2	0.149	0.149	0.149									
Contenido de H2S (PPM):				CRB	78.948	78.948	78.948									
Punto de Rocío (°F):				CO2	12.291	12.291	12.291									
Condiciones Ambientales Durante:				ETANO	4.679	4.679	4.679									
El Muestreo	Normales			PROPANO	2.245	2.245	2.245									
El Ensayo	Normales			100		100	100									
Opiniones e Interpretaciones:				CODIGO: 11-05-10 158 11-05-10 158 11-05-10 158 ::												
				Captura Datos de Las Muestras			Ver Resultados		Guardar Registro		Imprimir Informe		Copiar Informe		Copiar Sabana Fuentes 1200	
				Imprimir Sabana												
Persona que Realizo el:	GINO SANGUINETTI/DIOSELINA HERNANDEZ															
Muestreo	GINO SANGUINETTI/DIOSELINA HERNANDEZ															

Figura 3.4. Hoja de Microsoft Excel® contentiva de los datos de ensayos cromatográficos (U.C.C. Santa Rosa)

Una vez capturados los datos correspondientes a las tres mediciones cromatográficas (figura 3.4), éstos se exportarán a la hoja de cálculo diseñada, donde se cuantificará la incertidumbre estándar, combinada y expandida.

Por último, se copiarán los resultados correspondientes a la media y la incertidumbre expandida asociada a los análisis cromatográficos de gas natural, para un total de tres mediciones por muestra ensayada, a otra hoja de Microsoft Excel®, la cual funciona como informe final de resultados, tal como lo muestra la figura 3.5.

B		C		D		E		F		G		H	
67													
68	INFORME DE ENSAYO (INCERTIDUMBRE)												
69	ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DEL GAS NATURAL												
70	UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD SANTA ROSA - ANACO												
71													
72	ANÁLISIS No.: 0532			CLIENTE / DIRECCIÓN:			MANEJO DE GAS			FECHA DE MUESTREO: 23/09/09			
74	<small>Ref. Norma: 23-03-2003-532-10 24-03-03 534-2 23-03-2003-532-3</small>												
75	FECHA DE RECEPCIÓN: 23/09/09						FECHA DE ANÁLISIS: 01/10/09						
76	NORMAS Y PROCEDIMIENTOS DE ANÁLISIS DE GAS: MUESTREOS DE CAMPO (NORMA GPA No. 2166)												
77	ANÁLISIS DE GAS NATURAL POR CROMATOGRAFÍA DE GASES (NORMA ASTM D-1845)												
78	SULFURO DE HIDROGENO PARA GAS NATURAL POR TUBOS DE DETECCIÓN (NORMA ASTM D-4810)												
79													
80													
81	AREA DE MUESTREO:		NIPA EF -1				CONTENIDO DE H2O (LB/MMPCN):						
82	SITIO DE MUESTREO:		GAS DE 800 PSI A PTA										
83	HORA DE MUESTREO		10:40 a.m.				PUNTO DE ROCIO (°F):						
84	MUESTRA ESPECIAL No.:		48						INC. Exp. +/-				
85	TEMPERATURA (oF):		102				H2S 0		0,029				
86	PRESION (PSI):		530										
87	VOLUMEN MANEJADO (MMPCND):		-										
88													
89													
90	COMPONENTES		% MOLAR		Inc. Exp. +/-		%VL LIQUIDO (GPM)		Inc. Exp. +/-				
91													
92	NITROGENO		0,235		0,741		0,000		0,083				
93	CO2		3,908		1,775		0,000		0,083				
94	METANO		71,346		3,155		0,000		0,083				
95	ETANO		11,365		1,370		0,000		0,083				
96	PROPANO		6,889		0,190		1,894		0,083				
97	I-BUTANO		2,018		0,583		0,659		0,083				
98	N-BUTANO		2,901		0,851		0,913		0,083				
99	I-PENTANO		0,621		0,354		0,227		0,083				
100	N-PENTANO		0,341		0,292		0,123		0,083				
101	HEXANOS		0,214		0,353		0,088		0,083				
102	HEPTANOS		0,100		0,253		0,046		0,083				
103	OCTANOS		0,059		0,220		0,030		0,083				
104	NONANOS		0,003		0,084		0,002		0,083				
105	DECANOS +		0,000		0,083		0,000		0,083				
106													
107	CARACTERISTICAS CALCULADAS A PARTIR DE LA COMPOSICION MOLAR										Inc.Exp.		
108													
► MUESTRAS \ INFORME DE ENSAYO / FUENTES INCERTIDUMBRE / PLANTILLA / PLANTILLA (2) /													

Figura 3.5. Informe final de ensayo resumiendo la media de cada componente medido así como la incertidumbre expandida asociada (U.C.C. Santa Rosa)

3.5.2. Hoja de cálculo para la prueba de repetibilidad y reproducibilidad del método de ensayo de gas natural por cromatografía de gas

Esta hoja de cálculo se diseñó bajo las premisas consideradas en la sección 3.3, por lo que el esquema del experimento es básicamente el mismo, con la salvedad de que las repeticiones para una misma muestra y el operador o analista seleccionado, pueden ser dos o tres; el número de muestra también puede disminuir a medida que así lo considere el analista encargado.

La primera parte de la hoja de cálculo comprende lo que es la identificación de la corriente de gas seleccionada para realizar el estudio y la característica que se pretenderá evaluar de dicha corriente de gas. En segunda instancia está el vaciado de datos y la cuantificación de las variables claves de la prueba, que determinan la variación del sistema de medida; las variables contempladas en este caso fueron, el porcentaje de repetibilidad, el porcentaje de reproducibilidad y el porcentaje de la relación repetibilidad-reproducibilidad (r&R), a partir del cual se comprueba la estabilidad del método de ensayo.

Adicionalmente al cálculo, se implantó en el diseño en la hoja de Microsoft Excel® un gráfico de corridas, en el cual se muestra la tendencia de los valores medios para las muestras ensayadas, en las repeticiones acordadas por quien ejecute la prueba.

Además de cuantificar las variables definidas, se estructuró la hoja de cálculo para emitir la interpretación de la prueba a partir de los criterios establecidos en la sección 2.3 del capítulo dos, por tal motivo, esta hoja de cálculo también hará la función de informe final de resultados.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Discusión de resultados

La determinación de incertidumbre de medición y la estabilidad de los resultados asociados a los análisis por cromatografía de gas, de muestras de gas natural, responden a los requerimientos establecidos en la norma internacional ISO 17025, para la competencia de los laboratorios de ensayo.

Para el cálculo de la incertidumbre de medida se empleó el método descrito en la norma COVENIN 3631 (Guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones), la cual refiere que la incertidumbre debe estimarse siguiendo diferentes etapas, entre ellas, especificación del mensurado, identificación de fuentes de incertidumbre y cuantificación.

El fundamento que se siguió para determinar la estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural, estuvo en el estudio de repetibilidad y reproducibilidad, permitiendo identificar y asociar las fallas que se pudieron originar a raíz del resultado obtenido en las variables consagradas en la prueba.

4.1.1. Identificación de las fuentes de incertidumbre asociada al proceso análisis cromatográfico de gas natural mediante diagramas de causa y efecto

Tal como se mencionó en la sección 3.1, se definieron diferentes aspectos fundamentales antes de la identificación de las posibles fuentes de incertidumbre. Estos aspectos permitieron descifrar con mayor claridad lo

concerniente al método de ensayo empleado para efectuar los análisis y a la manera en cómo los valores medidos se cuantifican a través del equipo de medición.

El reconocimiento del área operacional, así como de los equipos e instrumentos relacionados al análisis cromatográfico, implicó un aporte importante, dado la relación que tiene el operador o analista con la calidad de los resultados que se obtienen a partir del ensayo de las muestras de gas. Otro aspecto importante y por demás ventajoso de este reconocimiento inicial, se centró en la capacidad de distinguir y precisar cuáles fuentes, de un universo de opciones posibles, pudieron influenciar el resultado de la medición, reflejado en su incertidumbre asociada.

Lo principal en esta etapa estuvo enmarcado en definir, de acuerdo a la práctica y con ayuda de la experiencia, manifestada en los analistas de la Unidad de Control de Calidad, aquellas fuentes de incertidumbre que podrían formar parte de la incertidumbre total del proceso metrológico. Las condiciones ambientales y la manipulación, transporte y almacenamiento de las muestras de gas, fueron sólo algunas de las fuentes contempladas en el diagrama de causa y efecto de la figura 3.2.

Descartar fuentes de incertidumbre no significó una opción a seguir en esta fase. El criterio se enfocó en seleccionar todas y cada una de las fuentes posibles de incertidumbre, bajo la premisa de que éstas conseguirían incidir en el proceso de medida y por ende en el resultado. Por lo tanto es pertinente acentuar que no todas de estas posibles fuentes de incertidumbre realmente podrán intervenir en el valor final de incertidumbre; tal como se mencionó en la sección 3.2 del capítulo 3, muchas de estas componentes consideradas inicialmente, que en la mayoría de los casos estaban

relacionadas con la fase pre-metrológica del proceso, fueron descartadas en parte porque se siguen normas internas de la empresa para su correcta ejecución, por lo que las posibles variaciones que pudieran ocurrir en estas etapas se deben generalmente al azar y son imposibles de eliminar.

4.1.2. Valoración de cada fuente de incertidumbre empleando las herramientas estadísticas de los sistemas de medición

Sólo algunas de las posibles fuentes de incertidumbre razonadas en el diagrama de causa y efecto de la figura 3.2, fueron contempladas para su valoración. En el proceso se logró discernir que muchas de éstas no afectaban a la incertidumbre asociada con el análisis de muestras de gas natural por cromatografía de gas.

En la valoración de las fuentes de incertidumbre resumidas en la figura 3.3 se siguió el lineamiento establecido en la norma COVENIN 3631; cabe destacar que esta norma no determina el método a seguir, sino que plantea directrices para evaluar la incertidumbre, dependiendo de las condiciones y escenarios que se estén razonando.

La incertidumbre estándar debido a la repetibilidad del equipo cromatográfico se determinó para cada componente identificado en la muestra de gas natural. A este valor se le añadió la incertidumbre debido a la medición de presión de entrada del gas al cromatógrafo y la temperatura de entrada de muestra, para conformar la incertidumbre combinada, que posteriormente se convirtió en incertidumbre expandida al multiplicarla por un factor de cobertura.

En tabla 4.1 se muestran los valores correspondientes a la media e incertidumbre estándar por repetibilidad, obtenidas a partir de tres mediciones, para cada uno de los componentes identificados en la muestra de gas natural. En ésta se distingue que los valores de incertidumbre estándar obtenidos cuando se identifican y cuantifican los componentes presentes en menor proporción disminuyen en comparación con la medición de aquellos componentes cuya contribución en la mezcla de gas natural es mayor.

Si se reportara únicamente la incertidumbre estándar por repetibilidad como la incertidumbre total asociada al proceso metrológico, es propio decir, de acuerdo a los valores de la tabla 4.1, que a pesar de que se utiliza el mismo procedimiento para identificar y cuantificar todos los componentes presentes en la mezcla de gas natural, en la mayoría de los casos el error asociado a la medición de aquellos que se encuentran en menor porcentaje, es pequeño y por consiguiente también es pequeño el intervalo alrededor del valor estimado dentro del cual se encuentra el valor considerado como verdadero.

Tabla 4.1. Valores de media e incertidumbre estándar por repetibilidad para cada componente identificado en la muestra de gas natural

Componente	Media (%mol)	Incertidumbre estándar (%mol)
Nitrógeno	0,144	$0,633 \times 10^{-2}$
Dióxido de carbono	3,952	$1,732 \times 10^{-3}$
Metano	80,071	$95,277 \times 10^{-4}$
Etano	8,629	$5,196 \times 10^{-3}$
Propano	4,394	$4,042 \times 10^{-3}$
i-Butano	1,106	$4,702 \times 10^{-3}$
n-Butano	0,930	$0,742 \times 10^{-2}$
i-Pentano	0,368	$0,498 \times 10^{-2}$
n-Pentano	0,200	$0,321 \times 10^{-2}$
Hexanos	0,142	$0,231 \times 10^{-2}$
Heptanos	0,068	$0,067 \times 10^{-2}$
Octanos	0,022	$0,058 \times 10^{-2}$

Durante el proceso de análisis de muestras, el componente de mayor peso molecular que se logró totalizar fue el octano (C_8), esto pese a que el sistema inicialmente se había estructurado para identificar y cuantificar los picos cromatográficos hasta los decanos plus (C_{10}^+).

Al comparar el resultado de las mediciones con las existentes en los archivos de la Unidad de Control de Calidad, para la misma corriente de gas natural, se pudo constatar que la calibración del patrón utilizado presenta deriva, es decir, que ha ocurrido un cambio real en el valor de las mediciones bajo las mismas condiciones, en diferentes tiempos. Esta deriva indica que el equipo de medición debe ser recalibrado. Adicionalmente se comprobó que la muestra patrón está vencida, por lo que la utilización de ésta en posteriores ajustes de calibración no sería confiable, aunado a esto el

personal de laboratorio no posee el entrenamiento suficiente para llevar a cabo el proceso de calibración.

Una de las ventajas de estimar la incertidumbre de medida por componentes, tal como se establece en los lineamientos de la norma COVENIN 3631, es la opción de poder distinguir cuáles de estas componentes aportan mayor valor a la incertidumbre combinada, una vez que se han evaluado todas las fuentes posibles de error.

Lo anterior se logró basándose en el diagrama de Pareto (figuras 4.1, 4.2 y 4.3), en el cual se considera que un pequeño porcentaje de las causas, el 20%, producen la mayoría de los efectos, el 80%; entonces se trató de identificar ese pequeño porcentaje de causas para actuar prioritariamente sobre él y hacer las correcciones oportunas al sistema de medición.

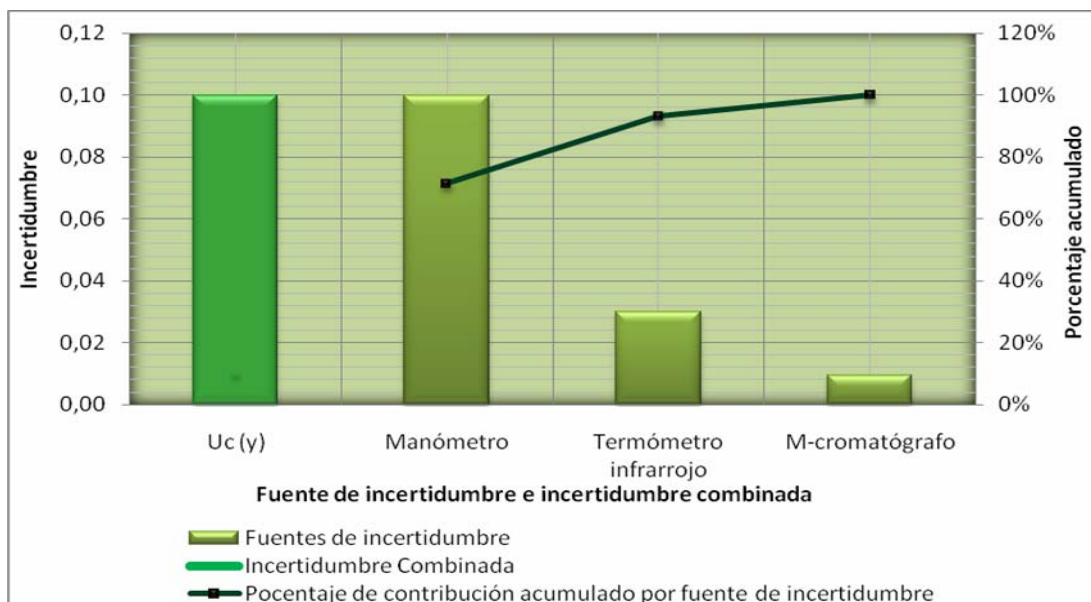


Figura 4. 1. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente metano, en muestras de gas natural, a las condiciones reales del sistema metroológico

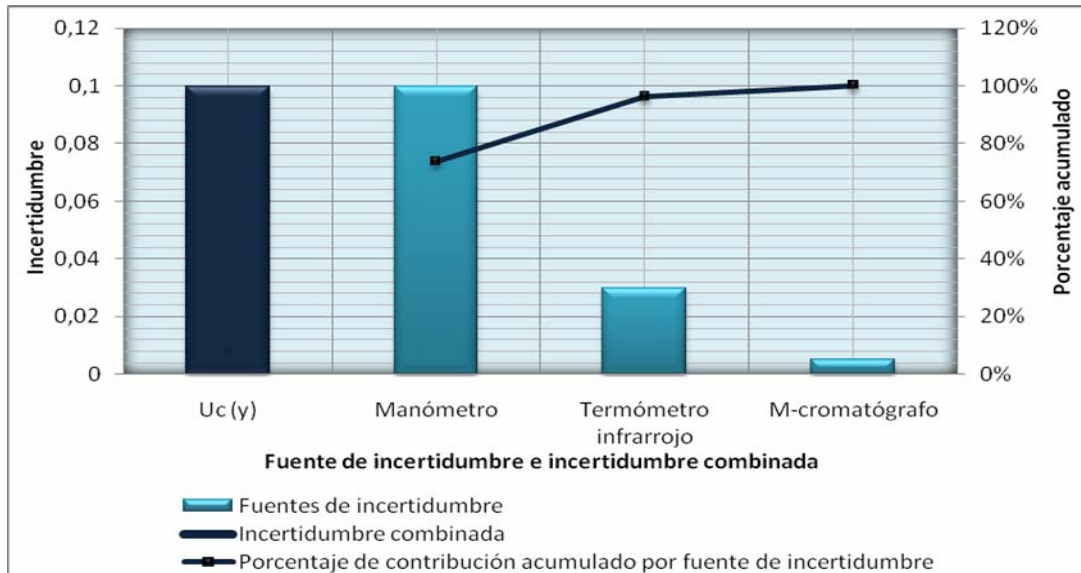


Figura 4. 2. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente etano, en muestras de gas natural, a las condiciones reales del sistema metrológico.

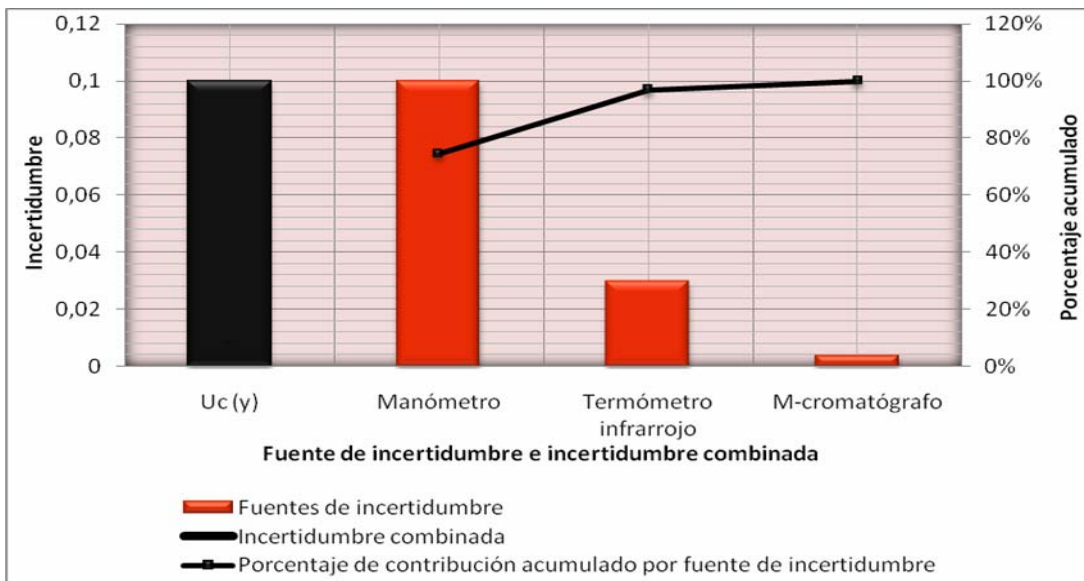


Figura 4. 3. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente propano, en muestras de gas natural, a las condiciones reales del sistema metrológico

La tendencia de las barras y curvas que se muestran en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 guardan cierta analogía entre ellas. Cada una de estas representaciones muestran el porcentaje de contribución de las fuentes de incertidumbre y al mismo tiempo contrasta el valor resultante de la incertidumbre combinada, con respecto a la incertidumbre estándar de cada fuente, asociados a la identificación y cuantificación de los componentes metano, etano y propano.

Detallando aun más las figuras anteriores, se puede observar, en casi todos los casos, que la fuente de incertidumbre debido al manómetro medidor de presión de entradas del gas al cromatógrafo, es quien aporta mayor valor a la incertidumbre combinada. En términos porcentuales, adoptando el criterio del diagrama de Pareto, se podría decir que el 66,6% de los parámetros contribuye en un 93% a la incertidumbre en la medición del componente metano (figura 4.1). Para la medición de los componentes etano y propano la proporción es 66,6% a 96% y 66,6% a 97% respectivamente (figuras 4.2 y 4.3); evidenciándose que en la medición de los compuestos presentes en menor cantidad, la contribución de esta fuente de incertidumbre aumenta.

Si se asume que la influencia es considerable, tomando como referencia el porcentaje de contribución a la incertidumbre de 93%, aportado por las componentes $u_T(MP)$ y $u_T(GC)$, mostrado en la figura 4.1, y de 96% y 97% de estas mismas componentes pero para las figuras 4.2 y 4.3, se puede notar que basta tomar estas componentes de incertidumbre para estimar la incertidumbre total en la medición de metano, etano y propano.

Quedó demostrado de acuerdo a las figuras anteriores que la componente debido a la medición de presión de entrada del gas al cromatógrafo es quien causa el mayor porcentaje de efectos, y por tanto es la que se debe tratar, haciendo ajustes al sistema de manera que se pueda minimizar el valor final de incertidumbre.

Para afianzar lo expuesto anteriormente se realizó nuevamente el cálculo del aporte a la incertidumbre de esta fuente, pero cambiando el instrumento de medición analógico por otro digital de mayor resolución y mejor precisión. Cabe destacar que no se sustituyó el instrumento medidor de presión que se tiene actualmente por el manómetro digital; se tomaron únicamente las especificaciones evaluables para la incertidumbre de éste y demostrar empíricamente cómo se puede mejorar el sistema de medición.

La muestra de cálculo que se empleó es esencialmente la misma utilizada en la sección 3.2.1 para la cuantificación de la incertidumbre asociada al manómetro medidor de presión de entrada del gas al cromatógrafo. Las especificaciones técnicas del instrumento se muestran en el anexo E.

Una vez obtenido el valor de incertidumbre estándar ligada a la medición del manómetro digital, se estimó la incertidumbre combinada, tomando en cuenta las otras fuentes. Al igual que los resultados anteriores, se realizó un gráfico basado en el diagrama de Pareto a los nuevos valores, representados por las figuras 4.4, 4.5 y 4.6.

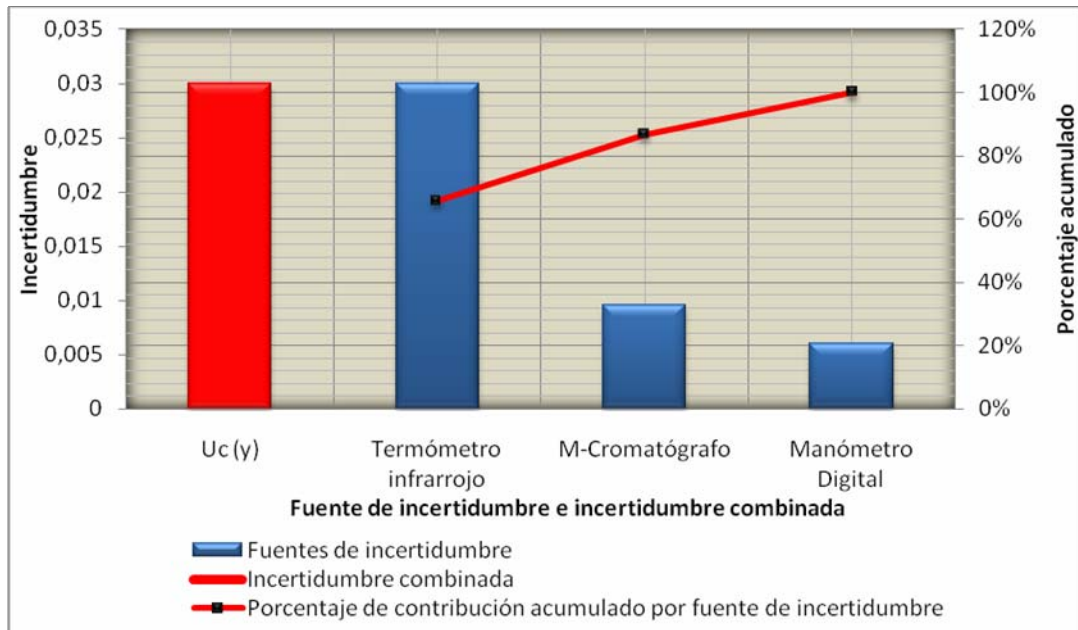


Figura 4. 4. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente metano, en muestras de gas natural, usando un manómetro digital

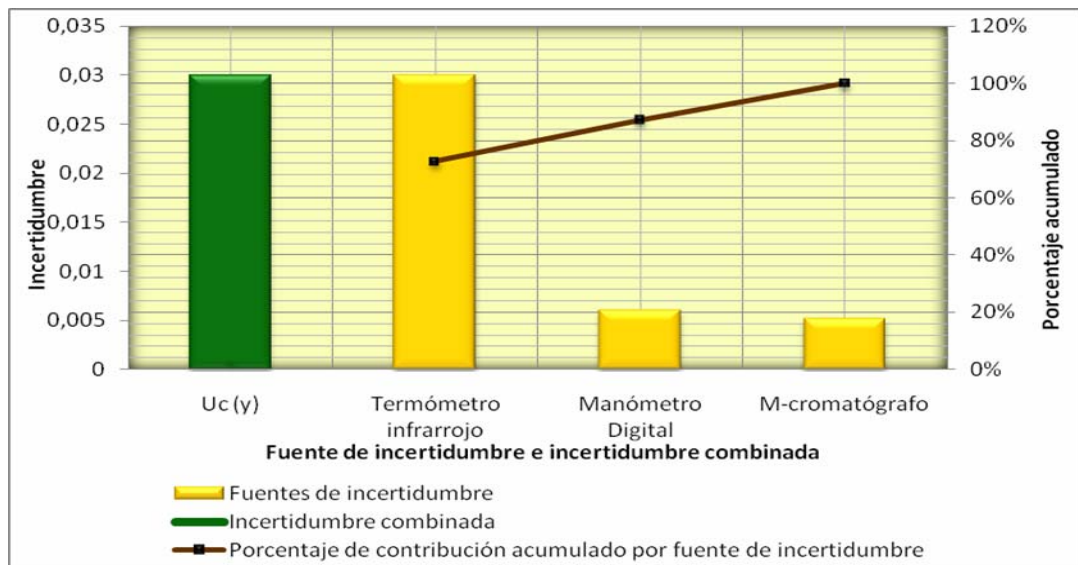


Figura 4. 5. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente etano, en muestras de gas natural, usando un manómetro digital

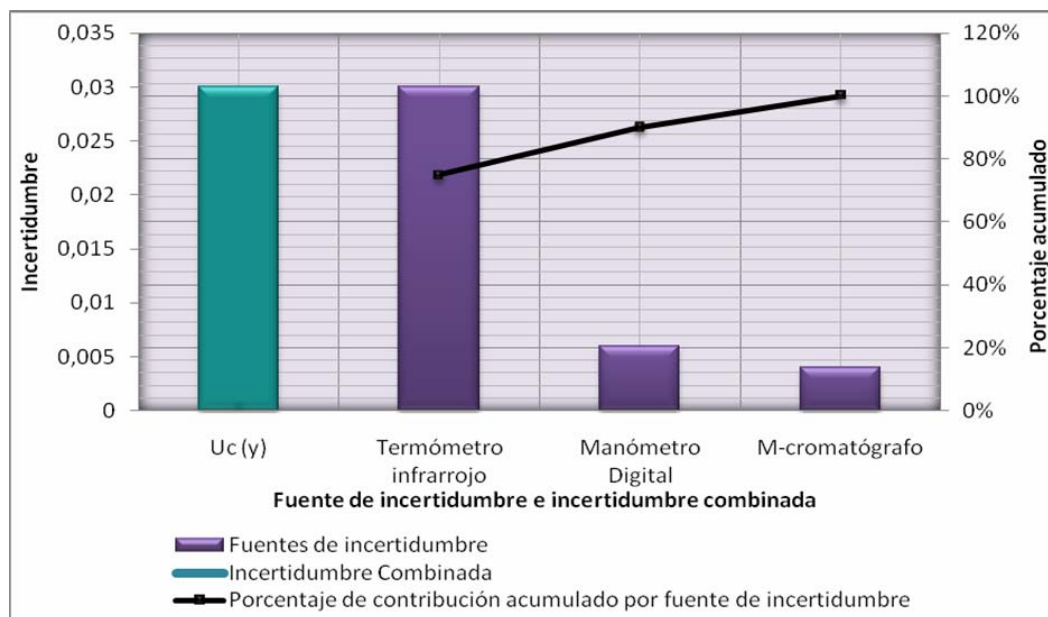


Figura 4. 6. Diagrama de Pareto para las contribuciones de las fuentes de incertidumbre en la medición del componente propano, en muestras de gas natural, usando un manómetro digital

De la figura 4.4 se puede puntualizar que las componentes debido al análisis cromatográfico y al termómetro infrarrojo contribuyen en más del 85% a la incertidumbre combinada. En las figuras 4.5 y 4.6 las fuentes con mayor porcentaje de contribución son las relacionadas con el manómetro digital y el termómetro infrarrojo, teniendo esta última un índice más alto; aproximadamente 75% en ambos casos.

Al simular el cálculo empleando un manómetro digital con mejor precisión y mayor resolución, disminuyó relativamente el valor de la incertidumbre total asociada al análisis cromatográfico de gas natural. Este tratamiento se puede aplicar al sistema de manera conjunta a fin de que se corrijan o mejoren aquellas componentes cuyo aporte a la incertidumbre total sea más elevado, y garantizar con ello resultados más certeros y confiables.

Un método alternativo para comparar los resultados obtenidos mediante la evaluación de la incertidumbre, a las condiciones reales del sistema de medición y los obtenidos simulando una de estas condiciones, es determinando cuál de estos valores podrían considerarse más confiables, amparándose en el hecho de que la incertidumbre da una idea de la calidad de los resultados, ya que muestra el intervalo alrededor del valor estimado, dentro del cual se encuentra el valor considerado como verdadero. En la tabla 4.2 se muestran los valores correspondientes a la media, para cada uno de los componentes identificados en la muestra de gas natural y su respectivo valor de incertidumbre expandida, obtenidos a las condiciones reales y simuladas.

Tabla 4.2. Composición media e incertidumbre expandida asociada al análisis cromatográfico de muestras gas natural, obtenida bajo condiciones reales de operación y simuladas

Componente	Media (%mol)	Incertidumbre expandida (%mol)	
		Condiciones reales (\pm)	Condiciones simuladas (\pm)
Nitrógeno	0,144	0,2	0,06
Dióxido de carbono	3,952	0,2	0,06
Metano	80,071	0,2	0,08
Etano	8,629	0,2	0,08
Propano	4,394	0,2	0,06
i-Butano	1,106	0,2	0,06
n-Butano	0,930	0,2	0,06
i-Pentano	0,368	0,2	0,06
n-Pentano	0,200	0,2	0,06
Hexanos	0,142	0,2	0,06
Heptanos	0,068	0,2	0,06
Octanos	0,022	0,2	0,06

Aunque en ambos casos se empleó un factor de cobertura de 2, que equivale a un intervalo de confianza de un 95,45% y el cual significa que

existe un 95,45% de probabilidad de que el resultado medido esté dentro del intervalo de incertidumbre dado, se observa una marcada diferencia entre estos valores, lo que da indicio del grado de confiabilidad que se tiene, si se expresa el resultado final del análisis cromatográfico, con uno u otro valor de incertidumbre mostrado en la tabla.

Tomando de la tabla 4.2 el valor medio para el componente metano y su respectiva incertidumbre, calculada a las diferentes condiciones, y expresando como se muestra en la figura 4.7, se puede determinar que los resultados de la medición, obtenidos luego del ajuste ficticio al sistema, son más confiables con respecto a los obtenidos a las condiciones reales de operación

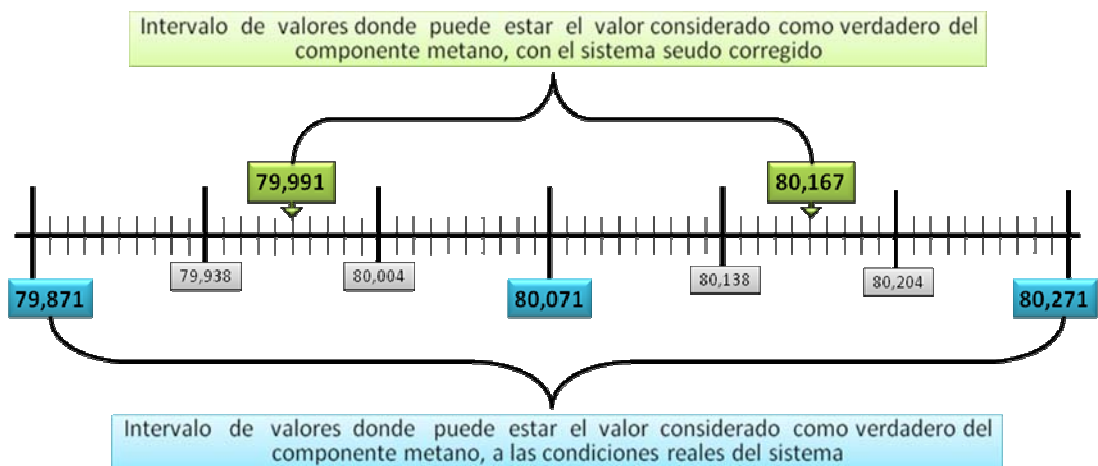


Figura 4. 7. Rango de valores dentro del cual puede estar el valor medido para el componente metano, a las condiciones reales de operación y variando una de sus fuentes de incertidumbre

Si se tiene a las condiciones reales del sistema, una medición de metano de 80,071 en porcentaje molar con una incertidumbre de $\pm 0,2$ en las mismas unidades (tabla 4.2), se dice que, debido a la inexactitud del proceso

metrológico la composición de metano en la muestra de gas natural en realidad puede ser de 79,871 a 80,271%mol.

La figura 4.7 muestra cómo el intervalo de valores, dentro del cual puede estar el valor considerado como verdadero en la medición del componente metano, obtenido con el sistema metrológico seudo corregido, se minimiza en comparación con el obtenido a las condiciones reales del sistema, demostrándose una vez más que si es posible obtener resultados más certeros y confiables a medida que se hacen correcciones respectivas a los sistemas de medición.

4.1.3. Análisis de la estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural mediante una prueba de repetibilidad y reproducibilidad

Al analizar la información arrojada por el estudio repetibilidad y reproducibilidad, mediante el método del ANOVA, es posible en primera instancia evaluar la estabilidad del sistema de medición y luego determinar las causas que originen la variación del procedimiento o del instrumento.

Con base en los criterios de aceptación descritos en la sección 2.3.1 del capítulo 2 y de acuerdo a los resultados obtenidos, es posible afirmar con toda propiedad que el sistema de medición no es aceptable para las características medidas (metano, etano y propano), dado que en todos los casos el porcentaje de la relación repetibilidad y reproducibilidad triplico al 30% ($\% r\&R > 30\%$); esto significa que el sistema de medición no es estable para este proceso y que deben buscarse alternativas dentro del mismo para mejorarlo.

Tabla 4.3. Variación del sistema de medida en base al estudio de repetibilidad y reproducibilidad en la medición de metano, etano y propano

Componente	% r&R	% repetibilidad	% Reproducibilidad
Metano	90,340	49,168	75,359
Etano	93,585	52,770	75,998
Propano	91,761	43,012	79,268

Queda claro que el sistema de medición no es aceptable de acuerdo a los valores obtenidos de porcentaje *r&R*, a las características evaluadas. Un panorama general, basado en los conceptos que se involucran en el cálculo así como los criterios básicos para ponderar la información que arrojan los resultados, permitió determinar, de acuerdo con los porcentajes de repetibilidad y reproducibilidad calculados, cuál de los factores implicados implícitamente en el estudio, son imputables a la variación del proceso metrológico.

Con los valores detallados en la tabla 4.3 se observa que la reproducibilidad estimada en cada caso, supera a la repetibilidad en más de un 10%, lo que de acuerdo al criterio de evaluación, las causas que originan la inestabilidad del proceso de análisis se deben al operador o metrólogo, al instrumento y las condiciones bajo las cuales se ejecuta el ensayo. Para explicar mejor la primera de las causas atribuibles a la variación del sistema, se representaron gráficamente los promedios de valores obtenidos producto de las tres mediciones para cada muestra por cada operador, de los componentes metano, etano y propano (figuras 4.8, 4.9 y 4.10).

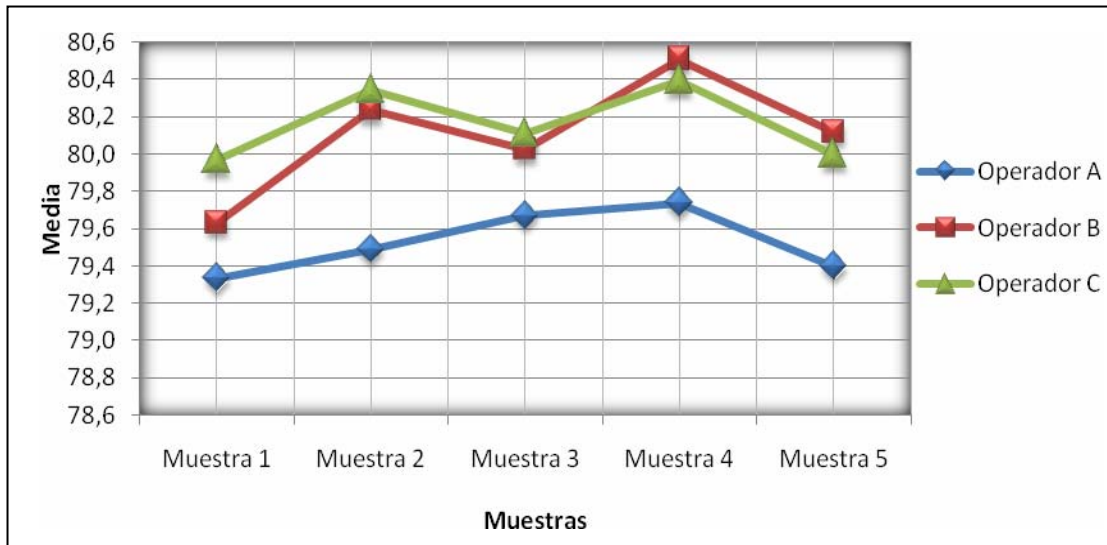


Figura 4. 8. Gráfica de promedios para los valores medios obtenidos para el metano para cada muestra por cada operador

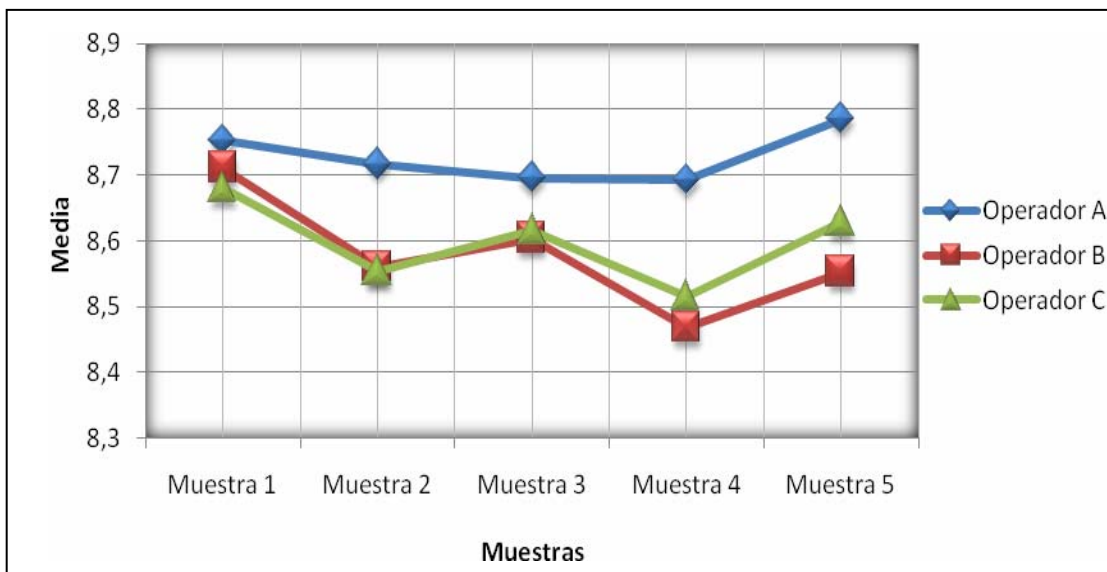


Figura 4. 9. Gráfica de promedios para los valores medios obtenidos para el etano para cada muestra por cada operador

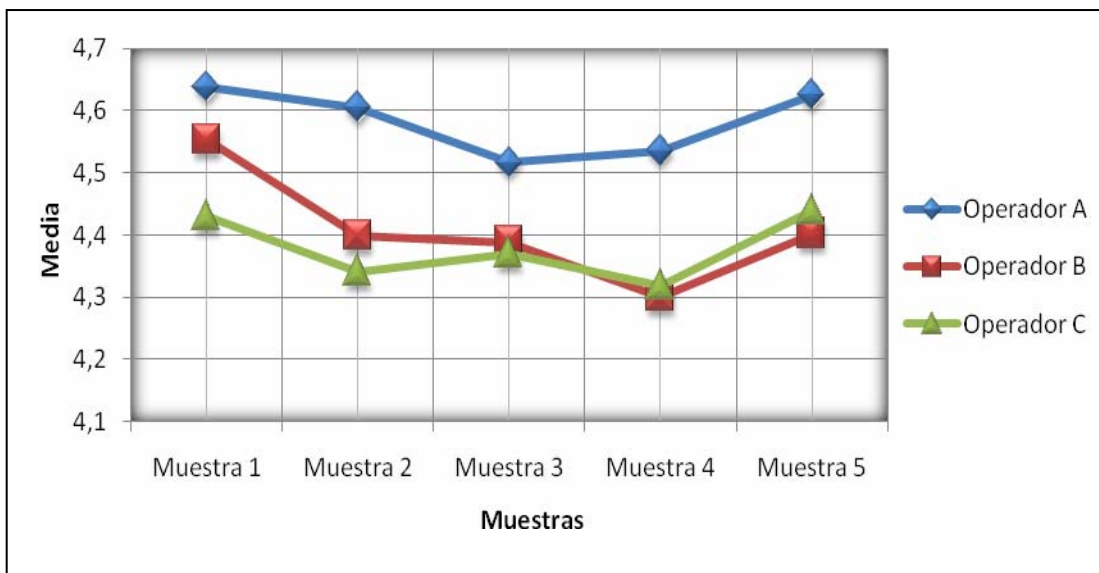


Figura 4. 10. Gráfica de promedios para los valores medios obtenidos para el propano para cada muestra por cada operador

Haciendo cotejos de las figuras 4.8, 4.9 y 4.10, es posible apreciar que en todos los casos la curva que designa los valores medios por cada muestra para el operador A, presenta una desviación con respecto a los resultados obtenidos por los operadores B y C, cuyos valores medidos se asemejan más entre ellos. Esta variación de resultados demuestra que uno de los analistas necesita mejor entrenamiento en cómo utilizar y leer el instrumento y/o equipo de medición.

Profundizando un poco más en las otras causas que influyen en la variación del sistema de medición, se puede decir que el cromatógrafo arroja una indicación clara de los valores cuantificados; sin embargo como se mencionó con anticipación, la muestra patrón que se emplea está vencida y no se ha recalibrado el equipo desde la primera vez que se estableció el método actual como proceso de medida, significando esto, dada la variabilidad del proceso, que el equipo de medición presenta deriva.

Si bien no todos los sistemas requieren de un proceso de recalibración estricto y constante, es importante que al menos se hagan revisiones planificadas, con la finalidad de verificar el comportamiento de la calibración a lo largo del tiempo.

Cuando se señalan las condiciones bajo las cuales se realizó el estudio de repetibilidad y reproducibilidad, como uno de los factores que afecta la aceptación del proceso metrológico, es pertinente recalcar que se varió al analista o ejecutor del ensayo cromatográfico, utilizando el mismo equipo y método de medición. Una de pautas que se sigue cuando se realiza el ensayo es la de simular la temperatura de entrada de la muestra a aquella a la cual fue tomada en campo, para garantizar en lo posible, un paralelismo en las condiciones al momento de la ejecutar el análisis.

El procedimiento que se sigue para igualar la temperatura de entrada de muestra no es el más idóneo (figura 4.11), y que en éste no existe un dispositivo que permita estabilizar o mantener constante y homogénea un determinado valor de temperatura, bajo la premisa de que esta debe ser lo suficientemente alta como para vaporizar la muestra en forma rápida, pero lo suficientemente baja para evitar su descomposición térmica o rearrreglos químicos.



Figura 4. 11. Sistema empleado para elevar y medir la temperatura de las muestras de gas a ser analizadas

4.1.4. Elaboración de una instrucción de trabajo para la estimación de incertidumbre y estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural

Todo sistema de medición dentro de una organización debe contar con procedimientos que permitan establecer la calidad de los resultados, así como darle seguimiento a las correcciones oportunas que se pudieran hacer a dicho sistema.

Es por ello que una vez establecido y ejecutado experimentalmente los procedimientos para la determinación de la incertidumbre de la medición y de control de la calidad, para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y las calibraciones llevadas a cabo en la Unidad de Control de Calidad, se realizaron de manera ordenada instructivos de trabajo donde se exponen los pasos a seguir para cada uno de los métodos.

Con estos instructivos se pretendió dar cumplimiento a lo establecido en los numerales 5.4.6.2 y 5.9 de la norma internacional ISO 17025, y de esta manera lograr a corto plazo la acreditación y certificación bajo esta norma ante los organismos competentes, para dar reconocimiento formal de que es organización capaz de percibir y proporcionar resultados fiables de las mediciones realizadas.

También se espera con dichos instructivos homogenizar la información, para que sirvan como una herramienta útil y práctica cuando se requiera reproducir cualquiera de los métodos que en ellos se describe, o como marco de referencia en evaluaciones similares de otros procesos metrológicos.

4.1.5. Diseño de una hoja de cálculo de incertidumbre y estabilidad del proceso de análisis cromatográfico de gas natural

Dado que constantemente se realizan mediciones a muestras de gas natural, y dicho proceso es prácticamente automático, se diseñaron hojas de cálculo por separado para la determinación de la incertidumbre y de la estabilidad de resultados, asociadas a los análisis cromatográficos, con apoyo de las herramientas informáticas y los desarrollos técnicos.

Una vez planteados los procedimientos descritos en las secciones 3.1, 3.2 y 3.3 del capítulo anterior, lo siguiente fue el diseño de las hojas de cálculo, aprovechando las herramientas del sistema de Microsoft Excel®. En primera instancia se comenzó con la hoja para la determinación de la incertidumbre en las mediciones; al igual que la metodología planteada, se diseñó para un total de tres mediciones por muestra (figura 4.12).

CALCULO DE INCERTIDUMBRE POR COMPONENTES													
COMPONENTES	NITROGENO	CO2	METANO	ETANO	PROPANO	I-BUTANO	N-BUTANO	I-PENTANO	HEXANOS	HEPTANOS	OCTANOS	NONANOS	DECANOS
1ª MEDICIÓN													
2ª MEDICIÓN													
3ª MEDICIÓN													
MEDIA													
DESVIACIÓN ESTÁNDAR													
INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR													
INCERTIDUMBRE COMBINADA													
INCERTIDUMBRE EXPANDIDA													

Figura 4. 12. Hoja de Microsoft Excel® para la determinación de la incertidumbre en las mediciones

En esta hoja de cálculo se cuantificará, cada vez que se realicen análisis cromatográficos, la incertidumbre estándar de cada componente asociado, la incertidumbre combinada y por último la incertidumbre expandida; siendo esta última la forma en la cual se expresarán los resultados de incertidumbre en el informe final.

Como se mencionó con anterioridad, esta hoja de cálculo estará conectada con otra herramienta de cálculo donde se exportan y normalizan los resultados de las mediciones, y de donde se genera el informe final de ensayo, con su respectivo valor de incertidumbre asociado (figura 4.13).

El funcionamiento de las hojas de Microsoft Excel® es bastante sencillo, siendo la principal ventaja que ofrece, la de determinar la incertidumbre expandida, como último parámetro asociada a las mediciones hechas a muestras de gas natural, mediante la técnica de cromatografía de gas.

En segunda instancia se diseñó la hoja de cálculo para llevar a cabo el estudio de repetibilidad y reproducibilidad, y con ello evaluar la estabilidad o no del sistema de medición.

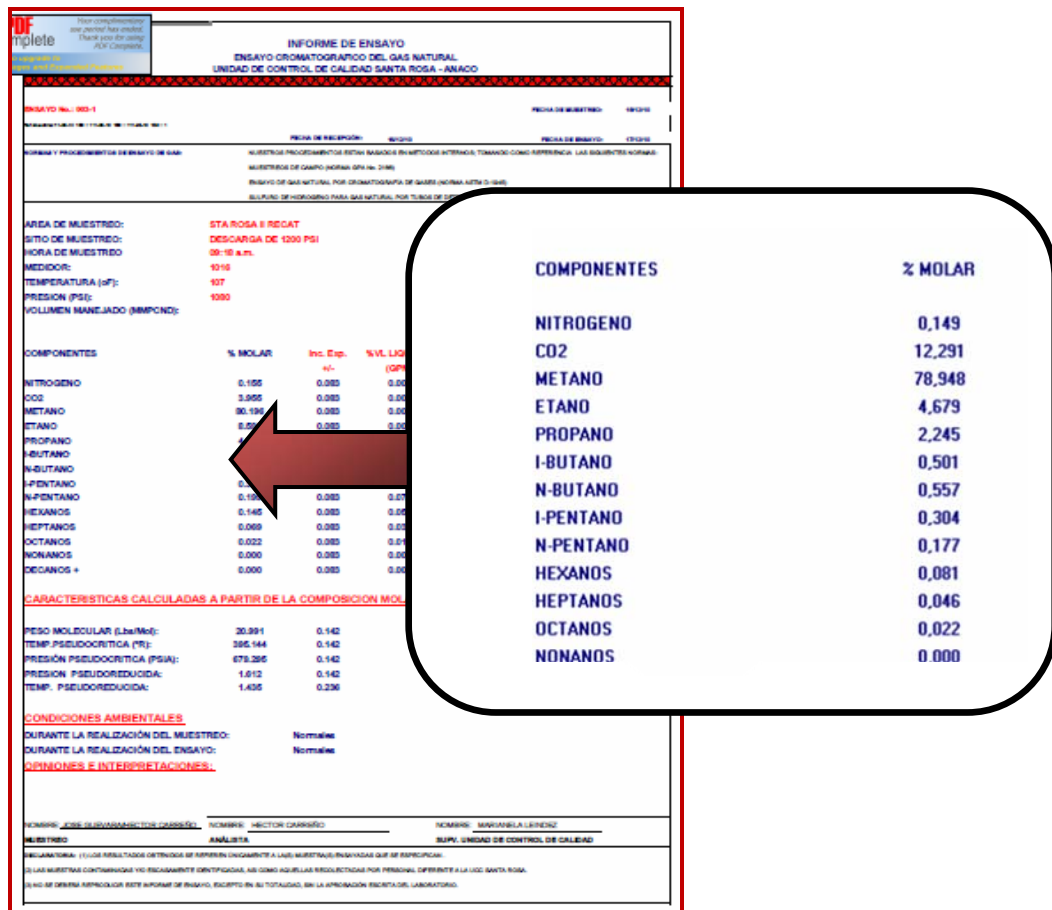


Figura 4. 13. Informe de resultados del análisis cromatográfico

De esta hoja de Microsoft Excel®, una vez finalizado el estudio r&R, resultarán definidas tres claves importantes, las cuales describen la variación que pudiera tener el proceso metrológico, así como las posibles causas que generan tales variaciones. Estas variables claves del proceso son el porcentaje de la relación repetibilidad y reproducibilidad y el porcentaje de cada uno de estos términos de manera individual.

A diferencia del estudio r&R de la sección 3.3 del capítulo 3, esta hoja se diseñó con cierta flexibilidad, es decir se puede ejecutar el análisis con un mínimo de dos analistas y dos mediciones para cada muestras; el numero de muestras también puede ser mayor o igual a dos y como máximo cinco (figura 4.14). El objetivo fundamental de esta flexibilidad se centra en garantizar la vida útil del equipo de medición, disminuyendo el número de veces que se analiza y al mismo tiempo en las mejoras sucesivas que se realice al sistema, lo cual permitirá disminuir la frecuencia del estudio así como de las variables involucradas, dependiendo de los resultados que arroje dicho estudio.

Estudio r&R por el método del ANOVA (análisis de varianza)												
REPORTE DE EVALUACION												
DESCRIPCION :												
CARACTERISTICA :												
EFECTUADO POR :		FECHA		INTENTOS n =		OPERADORES a =		MUESTRAS b =		TOTAL DE DATOS N =		
OPERADOR												
MUESTRA												
A.-				B.-				C.-				
1° INTENTO	2° INTENTO	3° INTENTO	TOTAL	1° INTENTO	2° INTENTO	3° INTENTO	TOTAL	1° INTENTO	2° INTENTO	3° INTENTO	TOTAL	
1												
2												
3												
4												
5												
TOTAL												
TABLA ANOVA												
FUENTE DE VARIACION	SUMA CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	VARIACION DEL SISTEMA DE MEDIDA								
OPERADOR	SSA=		MSA=	REPETIBILIDAD (r)=								
PARTES	SSB=		MSB=	REPRODUCIBILIDAD (R)=								
INTERACCION	SSAB=		MSAB=	INTERACCION (I)=								
ERROR	SSE=		MSE=	PARTES (P)=								
TOTAL	SST=			VARIACION TOTAL (Y)=								
% r & R =				% r =				% R =				
NOTAS :												
NOMBRE: _____						NOMBRE: _____						
ANALISTA						SUPT. UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD						

Figura 4. 14. Hoja de Microsoft Excel® para el estudio de repetibilidad y reproducibilidad

Adicionalmente a los resultados de las variables claves, esta hoja de cálculo también arrojará una gráfica donde se reflejan las tendencias de los valores medios obtenidos para cada muestra por cada operador (figura 4.15). Esta gráfica permitirá constatar si existe o no variación de las medidas así como determinar cuál de los analistas involucrados pudiera requerir mayor entrenamiento en el manejo de los equipos de medición.

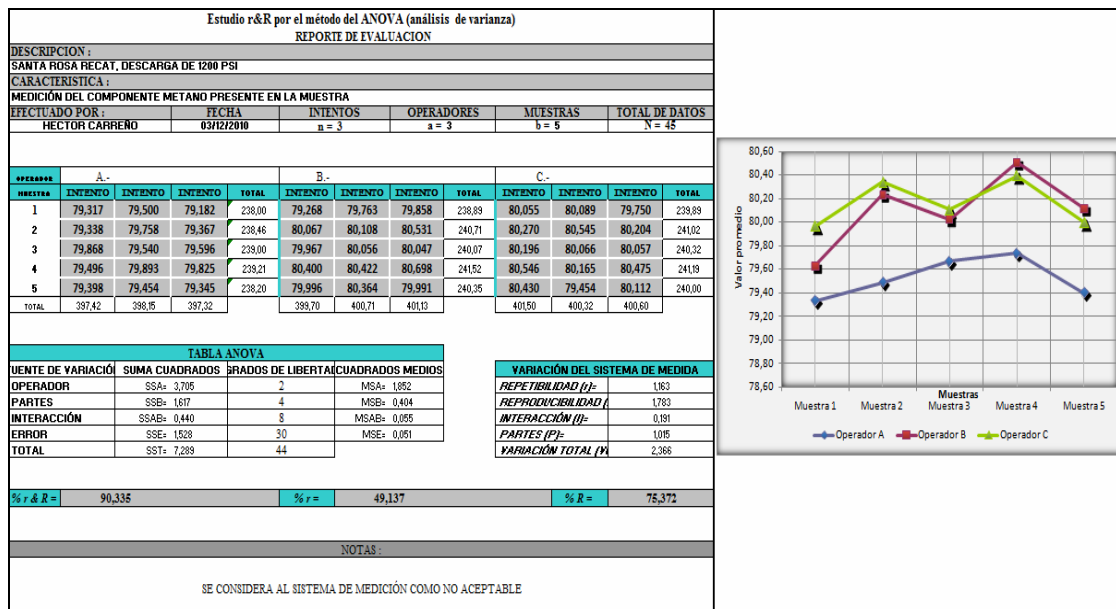


Figura 4. 15. Bosquejo del estudio de repetibilidad y reproducibilidad para determinar la variabilidad del sistema de medición

Esta hoja de cálculo tendrá la opción de funcionar como informe final del estudio r&R, una vez que sean completados los últimos renglones dispuestos en ésta, donde el analista encargado podrá plasmar las observaciones necesarias, basado en los criterios de aceptación que también se especifican al final de esta hoja de Microsoft Excel®.

Una vez más es importante aclarar que la ventaja que ofrece el diseño de estas hojas de Microsoft Excel®, está en la automatización del cálculo, bien sea de la incertidumbre de medición o del estudio r&R y al mismo tiempo en minimizar el error humano que siempre está presente dentro de cualquier proceso metrológico y que en muchos casos resulta difícil corregir.

4.2. CONCLUSIONES

1. Las componentes de incertidumbre correspondientes a la variabilidad pre-metroológica fueron descartadas ya que todos los procesos que forman parte de esta fase están normalizados.
2. El sistema de medición presenta deriva, por lo que ha ocurrido un cambio real en el valor de las mediciones bajo las mismas condiciones, en diferentes puntos de tiempo.
3. De acuerdo al diagrama de Pareto de este sistema, los parámetros que contribuyen en más de un 80 por ciento a la incertidumbre total del proceso metroológico, son los debido a la medición de presión y de temperatura de entrada de muestra. De estos parámetros experimentales, el primero tiene mayor influencia; esto significa que si se reduce la incertidumbre de esta componente, se puede obtener una mejor precisión en la caracterización de muestras de gas natural.
4. Al hacer las correcciones oportunas al sistema de medición, disminuye considerablemente la incertidumbre asociada a los valores cuantificables, significando estos resultados más certeros y confiables.
5. El sistema empleado para la caracterización de muestras de gas natural se considera como no aceptable, siendo las causas que influyen en la inestabilidad del proceso, la falta de entrenamiento de los operadores, inconsistentes condiciones de reproducibilidad y la deriva del equipo de medición.

6. La implantación de las hojas de cálculo asegurarán la automatización de las metodologías planteadas.

4.3. RECOMENDACIONES

1. Para asegurar el cumplimiento de la norma ISO 17025, como parte integral del sistema de Gestión de Calidad, se sugiere la implantación de los análisis de incertidumbre, en la gestión metrológica de los dispositivos de medición.

2. Condicionar al sistema de medición con un manómetro digital, cuya lectura es más clara y posee mayor precisión.

3. Adaptar un sistema de termocuplas a la manta empleada para elevar la temperatura de la muestras hasta las condiciones iniciales de la toma de ésta.

4. Adquirir una muestra patrón con mayor vida útil para la recalibración inmediata del equipo cromatográfico.

5. Hacer revisiones planificadas del comportamiento en el tiempo de la muestra patrón, con el fin de estructurar un método estricto para recalibrar el equipo de medición cada cierto tiempo, de acuerdo a los estándares metrológicos establecidos o cuando así lo considere pertinente el analista encargado.

6. Evaluar la estabilidad del sistema de medición cada vez que se hagan modificaciones al procedimiento de ensayo.

7. Entrenar a los operadores tanto en el manejo de los instrumentos y equipos como en la toma de datos.

BIBLIOGRAFÍA

- Arias, F. (2006). *El Proyecto de la Investigación: Introducción a la Metodología Científica*. (5^{ta} edición). Caracas – Venezuela: Editorial Episteme.
- Barrentine, L. (2003). *Conceptos para los Estudios r & R* (2° Edición) EE.UU: ASQ
Calidad de Publicaciones de Prensa.
- COVENIN 2552:1999 (1999). *Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales en Metrología*.
- Di Nunzio, M. (2007). *Estimación de la Incertidumbre en los Sistemas de Medición Fiscal de Hidrocarburos Líquidos en Tanques de los Convenios Operativos Asociados al Distrito Anaco*. Maturín: Tesis de Grado. Departamento de Ingeniería de Petróleo. Universidad de Oriente.
- Enez, M. (2004). *Evaluación del Sistema de Medición del Gas Suministrado por PDVSA Gas a la Empresa SIDOR, por Incertidumbre de la Medición Existente para Posterior Adecuación*. Maturín: Tesis de Grado. Departamento de Ingeniería de Petróleo. Universidad de Oriente.
- Guaura, C. (2006). *Evaluación Estadística de los Resultados de los Análisis fisicoquímicos en la Planta Potabilizadora José Antonio Anzoátegui*. Puerto la Cruz: Tesis de Grado. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Oriente.
- Martínez M. (2005). *Ingeniería de Gas, Principios y Aplicaciones*. (7° Edición). Maracaibo-Venezuela. Ingenieros CONSULTORES Y ASOCIADOS, C.A.
- Norma ASTM D 1945-03 (2003). *Análisis de Gas Natural por Cromatografía de Gases*.

- Norma ASTM D 4810-06 (2006). *Sulfuro de Hidrogeno para Gas Natural por Tubos de Detección*.
- Norma ASME B-40.. (1998). Manómetros: Indicación de presión tipo disco: Elemento elástico. Documento normativo integrado a ASME B-40.100.
- Norma ASME B-40.100 (1998). Medidores de presión y accesorios de medidores.
- Norma COVENIN 2569-89 (1989). Gas Natural. Análisis por Cromatografía de Gases.
- Norma COVENIN 3631:2000 (2000). Guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones.
- Norma GPA 2166-05. (2005). *Obtención de Muestras de Gas Natural para Análisis Cromatográficos*.
- Norma ISO/IEC 17025:2005 (2005). *Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración*.
- PDVSA Gas, Gerencia de Manejo de Gas (2007). *Sistema de Gestión del Laboratorio de Control de Calidad: Manual de la Calidad (S-GM-MA-I-02)*.
- Perry, R. y Green, D. (2001). *Manual del Ingeniero Químico (7° Edición)*. Tomo III. Madrid – España: McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S. A. U
- Perry, R. y Green, D. (2001). *Manual del Ingeniero Químico (7° Edición)*. Tomo IV. Madrid – España: McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S. A. U
- Rubinson, K y Rubinson, J. (2004). *Análisis Instrumental*. Madrid- España: PEARSON EDUCACIÓN, S. A.

Sáez, S. y Font, L. (2001). *Incertidumbre de la Medición: Teoría y Práctica (1° Edición)*. L&S CONSULTORES C.A.

Villalba, E. (2007). *Estimación de la Incertidumbre en las Mediciones de Flujo de Gas para la Planta Pigap ii el Tejero Estado Monagas*. Maturín: Tesis de Grado. Departamento de Ingeniería de Petróleo. Universidad de Oriente.

Willett, J. (1997). *Cromatografía de Gas*. John Wiley & Sons Inc.

ANEXOS

ANEXO A: Balances de incertidumbres calculados a las condiciones reales de operación y a las condiciones simuladas

Tabla A.1. Balance de incertidumbres calculado a las condiciones reales de operación

Componente	Mediciones (%mol)			Media (%mol)	$u(x_i)$	$u_T(MP)$	$u_T(TM)$	$u_c(y)$	ν_{ef}	k_p	$U(y)$ (±)
	1° intento	2° intento	3° intento								
Nitrógeno	0,150	0,150	0,131	0,144	$0,633 \times 10^{-2}$	0,1	3×10^{-1}	0,1	1×10^5	2	0,2
Dióxido de carbono	3,955	3,952	3,949	3,952	$1,732 \times 10^{-3}$			0,1	2×10^7	2	0,2
Metano	80,057	80,066	80,089	80,071	$95,277 \times 10^{-4}$			0,1	2×10^4	2	0,2
Etano	8,638	8,620	8,629	8,629	$5,196 \times 10^{-3}$			0,1	3×10^5	2	0,2
Propano	4,397	4,386	4,399	4,394	$4,042 \times 10^{-3}$			0,1	7×10^5	2	0,2
i-Butano	1,102	1,100	1,115	1,106	$4,702 \times 10^{-3}$			0,1	4×10^5	2	0,2
n-Butano	0,921	0,925	0,945	0,930	$0,742 \times 10^{-2}$			0,1	7×10^4	2	0,2
i-Pentano	0,360	0,366	0,377	0,368	$0,498 \times 10^{-2}$			0,1	3×10^5	2	0,2
n-Pentano	0,195	0,199	0,206	0,200	$0,321 \times 10^{-2}$			0,1	2×10^6	2	0,2
Hexanos	0,138	0,142	0,146	0,142	$0,231 \times 10^{-2}$			0,1	7×10^6	2	0,2
Heptanos	0,067	0,069	0,069	0,068	$0,067 \times 10^{-2}$			0,1	1×10^9	2	0,2
Octanos	0,021	0,023	0,022	0,022	$0,058 \times 10^{-2}$			0,1	2×10^9	2	0,2

$u(x_i)$: Incertidumbre estándar por repetibilidad (%mol).

$u_T(MP)$: Incertidumbre debida a la medición de presión de entrada de gas al cromatógrafo con el manómetro analógico (psi).

$u_T(TM)$: Incertidumbre debida a la medición de temperatura de entrada de muestra al cromatógrafo (°F).

$u_c(y)$: Incertidumbre combinada (%mol).

ν_{ef} : Grados de libertad efectivos.

k_p : Factor de cobertura.

$U(y)$: Incertidumbre expandida (%mol).

Componente	Mediciones (%mol)			Media (%mol)	$u(x_i)$	$u_T(MP)$	$u_T(TM)$	$u_c(y)$	v_{ef}	k_p	$U(y)$ (\pm)
	1° intento	2° intento	3° intento								
Nitrógeno	0,150	0,150	0,131	0,144	$0,633 \times 10^{-2}$	0,1	6×10^{-3}	$0,3 \times 10^{-1}$	1×10^3	2	0,06
Dióxido de carbono	3,955	3,952	3,949	3,952	$1,732 \times 10^{-3}$			$0,3 \times 10^{-1}$			

Tabla A.2. Balance de incertidumbres calculado a las condiciones simuladas

Metano	80,057	80,066	80,089	80,071	95,277x10 ⁻⁴			0,3x10 ⁻¹	6x10 ²	2	0,08
Etano	8,638	8,620	8,629	8,629	5,196x10 ⁻³			0,3x10 ⁻¹	7x10 ³	2	0,08
Propano	4,397	4,386	4,399	4,394	4,042 x10 ⁻³			0,3x10 ⁻¹	6x10 ³	2	0,06
i-Butano	1,102	1,100	1,115	1,106	4,702 x10 ⁻³			0,3x10 ⁻¹	3x10 ³	2	0,06
n-Butano	0,921	0,925	0,945	0,930	0,742x10 ⁻²			0,3x10 ⁻¹	5x10 ²	2	0,06
i-Pentano	0,360	0,366	0,377	0,368	0,498x10 ⁻²			0,3x10 ⁻¹	3x10 ³	2	0,06
n-Pentano	0,195	0,199	0,206	0,200	0,321x10 ⁻²			0,3x10 ⁻¹	2x10 ⁴	2	0,06
Hexanos	0,138	0,142	0,146	0,142	0,231x10 ⁻²			0,3x10 ⁻¹	6x10 ⁴	2	0,06
Heptanos	0,067	0,069	0,069	0,068	0,067x10 ⁻²			0,3x10 ⁻¹	8x10 ⁶	2	0,06
Octanos	0,021	0,023	0,022	0,022	0,058x10 ⁻²			0,3x10 ⁻¹	1x10 ⁷	2	0,06

$u(x_i)$: Incertidumbre estándar por repetibilidad (%mol).

$u_T(MP)$: Incertidumbre debida a la medición de presión de entrada de gas al cromatógrafo con el manómetro digital (psi).

$u_T(TM)$: Incertidumbre debida a la medición de temperatura de entrada de muestra al cromatógrafo (°F).

$u_c(y)$: Incertidumbre combinada (%mol).

ν_{ef} : Grados de libertad efectivos.

k_p : Factor de cobertura.

$U(y)$: Incertidumbre expandida (%mol).

ANEXO B: Estudio de repetibilidad y reproducibilidad

Tabla B.1. Valores de componente metano en porcentaje molar, medidos en la muestra de gas natural para el estudio r&R

Operador	Repetición	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
A	1	79,317	79,338	79,868	79,496	79,398
	2	79,500	79,758	79,540	79,893	79,454
	3	79,182	79,367	79,596	79,825	79,345
B	1	79,268	80,067	79,967	80,400	79,996
	2	79,763	80,108	80,056	80,422	80,364
	3	79,858	80,531	80,047	80,698	79,991
C	1	80,055	80,270	80,196	80,546	80,430
	2	80,089	80,545	80,066	80,165	79,454
	3	79,750	80,204	80,057	80,475	80,112

Tabla B.2. ANOVA obtenido en el estudio r&R para la medición del componente metano, así como los parámetros calculados para su construcción

Fuente de variación	Suma cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	
Operador	$37,045 \times 10^{-1}$	2	$18,523 \times 10^{-1}$	
Partes	$16,169 \times 10^{-1}$	4	$40,422 \times 10^{-2}$	
Interacción	$44,026 \times 10^{-1}$	8	$55,032 \times 10^{-3}$	
Error	$15,277 \times 10^{-1}$	30	$50,923 \times 10^{-3}$	
Total	$72,894 \times 10^{-1}$	44		
$T = 3596,827$	$T_x^2 = 287499,833$	$T_c^2 = 287498,305$	$T_1^2 = 287496,248$	$T_2^2 = 287494,161$

Tabla B.3. Valores de componente etano en porcentaje molar, medidos en la muestra de gas natural para el estudio r&R

Operador	Repetición	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
A	1	8,731	8,771	8,592	8,770	8,767
	2	8,718	8,640	8,749	8,621	8,784
	3	8,809	8,740	8,745	8,687	8,807
B	1	8,785	8,604	8,590	8,472	8,597
	2	8,677	8,604	8,607	8,469	8,461
	3	8,671	8,472	8,614	8,463	8,599
C	1	8,619	8,587	8,590	8,466	8,463
	2	8,629	8,468	8,620	8,607	8,784
	3	8,789	8,606	8,638	8,473	8,636

Tabla B.4. ANOVA obtenido en el estudio r&R para la medición del componente etano, así como los parámetros calculados para su construcción

Fuente de variación	Suma cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	
Operador	$36,570 \times 10^{-2}$	2	$18,285 \times 10^{-2}$	
Partes	$11,827 \times 10^{-2}$	4	$29,567 \times 10^{-3}$	
Interacción	$54,900 \times 10^{-3}$	8	$68,635 \times 10^{-4}$	
Error	$16,970 \times 10^{-2}$	30	$56,567 \times 10^{-3}$	
Total	$53,190 \times 10^{-2}$	44		
$T = 388,591$	$T_x^2 = 3356,153$	$T_c^2 = 3355,984$	$T_1^2 = 3355,820$	$T_2^2 = 3355,740$

Tabla B.5. Valores de componente propano en porcentaje molar, medidos en la muestra de gas natural para el estudio r&R (Autor)

Operador	Repetición	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
A	1	4,665	4,628	4,474	4,602	4,626
	2	4,613	4,595	4,549	4,501	4,612
	3	4,636	4,591	4,527	4,504	4,638
B	1	4,623	4,452	4,407	4,332	4,419
	2	4,532	4,429	4,380	4,322	4,332
	3	4,505	4,316	4,379	4,246	4,454
C	1	4,413	4,361	4,328	4,284	4,313
	2	4,399	4,292	4,386	4,366	4,612
	3	4,478	4,371	4,397	4,306	4,389

Tabla B.6. ANOVA obtenido en el estudio r&R para la medición del componente propano, así como los parámetros calculados para su construcción (Autor)

Fuente de variación	Suma cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios
Operador	$36,712 \times 10^{-2}$	2	$18,356 \times 10^{-2}$
Partes	$12,820 \times 10^{-2}$	4	$32,051 \times 10^{-3}$
Interacción	$41,040 \times 10^{-3}$	8	$51,300 \times 10^{-3}$
Error	$10,507 \times 10^{-2}$	30	$35,024 \times 10^{-3}$
Total	$64,144 \times 10^{-2}$	44	

$T = 200,584$	$T_x^2 = 894,729$	$T_c^2 = 894,624$	$T_1^2 = 894,455$	$T_2^2 = 894,216$
---------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Tabla B.7. Variación del sistema de medición para los componentes metano, etano y propano

Componente	Repetibilidad	Reproducibilidad	Interacción	r&R	Partes	Variación total
Metano	$11,622 \times 10^{-1}$	$17,826 \times 10^{-1}$	$19,059 \times 10^{-2}$	$21,365 \times 10^{-1}$	$10,144 \times 10^{-1}$	$23,651 \times 10^{-1}$
Etano	$38,734 \times 10^{-2}$	$55,783 \times 10^{-2}$	$10,325 \times 10^{-2}$	$68,692 \times 10^{-2}$	$25,867 \times 10^{-2}$	$73,401 \times 10^{-2}$
Propano	$30,478 \times 10^{-2}$	$56,169 \times 10^{-2}$	$11,996 \times 10^{-2}$	$65,021 \times 10^{-2}$	$28,166 \times 10^{-2}$	$70,860 \times 10^{-2}$

			2	2	2	2
--	--	--	---	---	---	---

ANEXO C: Resultados de análisis cromatográficos de gas natural usados para el cálculo de la incertidumbre estándar por repetibilidad.



INFORME DE ENSAYO
ENSAYO CROMATOGRÁFICO DEL GAS NATURAL
UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD SANTA ROSA - ANACO

ENSAYO No.: 003-3 **FECHA DE MUESTREO:** 16/12/10
FECHA DE RECEPCIÓN: 16/12/10 **FECHA DE ENSAYO:** 17/12/10

NORMAS Y PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO DE GAS: NUESTROS PROCEDIMIENTOS ESTÁN BASADOS EN MÉTODOS INTERNOS, TOMANDO COMO REFERENCIA LAS SIGUIENTES NORMAS:
 MUESTREOS DE CAMPO (NORMA GPA No. 2108)
 ENSAYO DE GAS NATURAL POR CROMATOGRÁFIA DE GASES (NORMA ASTM D-1945)
 SULFURO DE HIDRÓGENO PARA GAS NATURAL POR TUBOS DE DETECCIÓN (NORMA ASTM D-8112)

AREA DE MUESTREO: STA ROSA II RECAT **CONTENIDO DE H2O (LB/MMPCN):**
SITIO DE MUESTREO: DESCARGA DE 1200 PSI **PUNTO DE ROCIO (°F):**
HORA DE MUESTREO: 09:18 a.m. **H2S:** 0.028
MEDIDOR: 1018 **INC. Exp.+/-:**
TEMPERATURA (oF): 107
PRESION (PSI): 1080
VOLUMEN MANEJADO (MMPCND):

COMPONENTES	% MOLAR	Ino. Exp. +/-	%VL LIQUIDO (GPM)	Ino. Exp. +/-
NITROGENO	0.160	0.083	0.000	0.083
CO2	3.866	0.083	0.000	0.083
METANO	80.067	0.083	0.000	0.083
ETANO	8.838	0.083	0.000	0.083
PROPANO	4.387	0.083	1.208	0.083
I-BUTANO	1.102	0.083	0.380	0.083
N-BUTANO	0.821	0.083	0.290	0.083
I-PENTANO	0.380	0.083	0.131	0.083
N-PENTANO	0.185	0.083	0.070	0.083
HEXANOS	0.138	0.083	0.058	0.083
HEPTANOS	0.087	0.083	0.031	0.083
OCTANOS	0.021	0.083	0.011	0.083
NONANOS	0.000	0.083	0.000	0.083
DECANOS +	0.000	0.083	0.000	0.083

CARACTERÍSTICAS CALCULADAS A PARTIR DE LA COMPOSICION MOLAR **Inc.Exp.**

		Ino. Exp. +/-		Ino. Exp. +/-
PEÑO MOLECULAR (Lbs/Mol):	21.018	0.142	GPM TOTAL (C3+):	2.168
TEMP.PSEUDOCRITICA (°R):	386.666	0.142	PRESION DE VAPOR(PSI):	4081.863
PRESION PSEUDOCRITICA (PSIA):	878.270	0.142	GRAVEDAD ESPECIFICA:	0.723
PRESION PSEUDOREDUcida:	1.812	0.142	BTU/PC (BRUTO):	1171.883
TEMP. PSEUDOREDUcida:	1.433	0.238	BTU/PC (NETO):	1081.863

CONDICIONES AMBIENTALES

DURANTE LA REALIZACIÓN DEL MUESTREO: Normalc
DURANTE LA REALIZACIÓN DEL ENSAYO: Normalc

OPINIONES E INTERPRETACIONES:

NOMBRE: JOSE GUEVARA/HECTOR CARREÑO **NOMBRE:** HECTOR CARREÑO **NOMBRE:** MARIANELA LEINDEZ
MUESTREO **ANALISTA** **SUPV. UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD**

DECLARATORIA: (1) LOS RESULTADOS OBTENIDOS SE REFIEREN ÚNICAMENTE A LAS MUESTRAS ENSAYADAS QUE SE ESPECIFICAN.
 (2) LAS MUESTRAS CONTAMINADAS Y/O ESCASAMENTE IDENTIFICADAS, ASÍ COMO AQUELLAS RECOLECTADAS POR PERSONAL DIFERENTE A LA UCC SANTA ROSA.
 (3) NO SE DEBERÁ REPRODUCIR ESTE INFORME DE ENSAYO, EXCEPTO EN SU TOTALIDAD, SIN LA APROBACIÓN ESCRITA DEL LABORATORIO.

INFORME DE ENSAYO
ENSAYO CROMATOGRÁFICO DEL GAS NATURAL
UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD SANTA ROSA - ANACO

ENSAYO No.: 603-2 **FECHA DE MUESTREO:** 16/12/19

Ref: Standard 11-03-03 02-11-03-03 02-11-03-03 02-11-03-03 02-11-03-03

FECHA DE RECEPCIÓN: 16/12/19 **FECHA DE ENSAYO:** 17/12/19

NORMAS Y PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO DE GAS: NUESTROS PROCEDIMIENTOS ESTÁN BASADOS EN MÉTODOS INTERNOS, TOMANDO COMO REFERENCIA LAS SIGUIENTES NORMAS:
MUESTREOS DE CAMPO (NORMA GPA No. 2106)
ENSAYO DE GAS NATURAL POR CROMATOGRÁFIA DE GASES (NORMA ASTM D-1945)
SELLEURO DE HIDROGENO PARA GAS NATURAL POR TUBOS DE DETECCIÓN (NORMA ASTM D-8113)

AREA DE MUESTREO: STA ROSA II RECAT **CONTENIDO DE H2O (LB/MMPCN):**
SITIO DE MUESTREO: DESCARGA DE 1200 P81
HORA DE MUESTREO: 08:18 a.m. **PUNTO DE ROCIO (°F):**
MEDIDOR: 1018 **INC. Exp.+/-**
TEMPERATURA (oF): 107 **H2S** **0.028**
PRESION (PSI): 1080
VOLUMEN MANEJADO (MMPCND):

COMPONENTES	% MOLAR	Ino. Exp. +/-	%VL LIGIDO (GPM)	Ino. Exp. +/-
NITROGENO	0.160	0.083	0.000	0.083
CO2	3.862	0.083	0.000	0.083
METANO	80.088	0.083	0.000	0.083
ETANO	8.820	0.083	0.000	0.083
PROPANO	4.388	0.083	1.208	0.083
I-BUTANO	1.100	0.083	0.368	0.083
N-BUTANO	0.825	0.083	0.291	0.083
I-PENTANO	0.368	0.083	0.134	0.083
N-PENTANO	0.189	0.083	0.072	0.083
HEXANOS	0.142	0.083	0.058	0.083
HEPTANOS	0.088	0.083	0.032	0.083
OCTANOS	0.023	0.083	0.012	0.083
NONANOS	0.000	0.083	0.000	0.083
DECANOS +	0.000	0.083	0.000	0.083

CARACTERISTICAS CALCULADAS A PARTIR DE LA COMPOSICION MOLAR **Inc.Exp.**

PESO MOLECULAR (Lbs/Mol):	21.028	0.142	GPM TOTAL (C3+):	2.183	0.142
TEMP.PSEUDOCRITICA (°R):	386.683	0.142	PRESION DE VAPOR(PSI):	4081.868	0.083
PRESIÓN PSEUDOCRITICA (PSIA):	878.216	0.142	GRAVEDAD ESPECIFICA:	0.724	0.083
PRESION PSEUDOREDUCIDA:	1.812	0.142	BTU/PC (BRUTO):	1172.142	0.083
TEMP. PSEUDOREDUCIDA:	1.433	0.238	BTU/PC (NETO):	1082.081	0.083

CONDICIONES AMBIENTALES

DURANTE LA REALIZACIÓN DEL MUESTREO: Normalc
DURANTE LA REALIZACIÓN DEL ENSAYO: Normalc

OPINIONES E INTERPRETACIONES:

NOMBRE: JOSE GUEVARA/HECTOR CARREÑO **NOMBRE:** HECTOR CARREÑO **NOMBRE:** MARIANELA LEINDEZ
MUESTREO **ANÁLISTA** **SUPV. UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD**

DECLARATORIA: (1) LOS RESULTADOS OBTENIDOS SE REFIEREN ÚNICAMENTE A LA(S) MUESTRA(S) ENSAYADA(S) QUE SE ESPECIFICAN.
(2) LAS MUESTRAS CONTAMINADAS Y/O INCORRECTAMENTE IDENTIFICADAS, ASÍ COMO AQUELLAS RECOLECTADAS POR PERSONAL DIFERENTE A LA UCC SANTA ROSA.
(3) NO SE DEBERÁ REPRODUCIR ESTE INFORME DE ENSAYO, EXCEPTO EN SU TOTALIDAD, SIN LA APROBACIÓN ESCRITA DEL LABORATORIO.

INFORME DE ENSAYO
ENSAYO CROMATOGRÁFICO DEL GAS NATURAL
UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD SANTA ROSA - ANACO

ENSAYO No.: 001-2 FECHA DE MUESTREO: 16/12/10
 FECHA DE RECEPCIÓN: 16/12/10 FECHA DE ENSAYO: 17/12/10

NORMAS Y PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO DE GAS: NUESTROS PROCEDIMIENTOS ESTÁN BASADOS EN MÉTODOS INTERNOS, TOMANDO COMO REFERENCIA LAS SIGUIENTES NORMAS:
 MUESTROS DE CAMPO (NORMA GRA No. 2108)
 ENSAYO DE GAS NATURAL POR CROMATOGRÍA DE GASES (NORMA ASTM D-1946)
 SULFURO DE HIDRÓGENO PARA GAS NATURAL POR TUBOS DE DETECCIÓN (NORMA ASTM D-815)

ÁREA DE MUESTREO: STA ROSA II RECAT **CONTENIDO DE H2O (L/MMPCN):**
SITIO DE MUESTREO: DESCARGA DE 1200 PSI
HORA DE MUESTREO: 09:28 a.m. **PUNTO DE ROCIO (°F):**
MEDIDOR: 1018 **INC. Exp.+/-**
TEMPERATURA (°F): 107 **H2S**
PRESIÓN (PSI): 1080 **0.028**
VOLUMEN MANEJADO (MMPCND):

COMPONENTES	% MOLAR	Ino. Exp. +/-	%VL LÍQUIDO (GPM)	Ino. Exp. +/-
NITROGENO	0.063	0.083	0.000	0.083
CO2	3.848	0.083	0.000	0.083
METANO	80.089	0.083	0.000	0.083
ETANO	8.828	0.083	0.000	0.083
PROPANO	4.389	0.083	1.209	0.083
I-BUTANO	1.115	0.083	0.384	0.083
N-BUTANO	0.845	0.083	0.297	0.083
I-PENTANO	0.377	0.083	0.138	0.083
N-PENTANO	0.208	0.083	0.074	0.083
HEXANOS	0.148	0.083	0.050	0.083
HEPTANOS	0.089	0.083	0.032	0.083
OCTANOS	0.022	0.083	0.011	0.083
NONANOS	0.000	0.083	0.000	0.083
DECANOS +	0.000	0.083	0.000	0.083

CARACTERÍSTICAS CALCULADAS A PARTIR DE LA COMPOSICIÓN MOLAR **Inc.Exp.**

					+/-
PESO MOLECULAR (Lbs/Mol):	21.061	0.142	GPM TOTAL (C3+):	2.186	0.142
TEMP. PSEUDOCRÍTICA (°R):	398.003	0.142	PRESIÓN DE VAPOR (PSI):	4083.262	0.083
PRESIÓN PSEUDOCRÍTICA (PSIA):	878.284	0.142	GRAVEDAD ESPECÍFICA:	0.724	0.083
PRESIÓN PSEUDOREDUcida:	1.812	0.142	BTU/PC (BRUTO):	1174.831	0.083
TEMP. PSEUDOREDUcida:	1.432	0.238	BTU/PC (NETO):	1084.667	0.083

CONDICIONES AMBIENTALES
 DURANTE LA REALIZACIÓN DEL MUESTREO: Normales
 DURANTE LA REALIZACIÓN DEL ENSAYO: Normales

OPINIONES E INTERPRETACIONES:

NOMBRE: JOSE GUEVARA/HECTOR CARRERO NOMBRE: HECTOR CARRERO NOMBRE: MARIANELA LEINDEZ
 MUESTREO ANÁLISTA SUPV. UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD

DECLARATORIA: (1) LOS RESULTADOS OBTENIDOS SE REFIEREN ÚNICAMENTE A LAS MUESTRAS ENSAYADAS QUE SE ESPECIFICAN.
 (2) LAS MUESTRAS CONTAMINADAS Y/O ERRÓNEAMENTE IDENTIFICADAS, ASÍ COMO AQUELLAS RECOLECTADAS POR PERSONAL DIFERENTE A LA UCC SANTA ROSA.
 (3) NO SE DEBERÁ REPRODUCIR ESTE INFORME DE ENSAYO, EXCEPTO EN SU TOTALIDAD, SIN LA APROBACIÓN ESCRITA DEL LABORATORIO.

**ANEXO D: Resultados de análisis cromatográficos de gas
natural usados para el estudio de repetibilidad y
reproducibilidad**

**ANEXO E: Especificaciones técnicas de los instrumentos y
equipos de medición**

Microcromatógrafo de gases (GC) Agilent 3000



Presión de entrada:
Rango: 0 a 210 Kpa (0 a 30 psi)
Recomendado: 35 a 69 Kpa (5 a 10 psi)

Termómetro infrarrojo modelo TG-600



Escala de temperatura objetivo: -20°C a 500°C (-4°F a 932°F)
Precisión: $\pm 2\%$
Apreciación: 0,1 °F
Reproducibilidad: $\pm 1\%$
Emisividad: Prestablecida a 0,95
Escala de temperatura ambiente de operación: 0°C a 40°C (32°F a 104°F)

Manómetro analógico de presión Ashcroft modelo Q-4906



Presión, rango: 0 a 100 psi
Apreciación: 0,5 psi
Clase de exactitud: 0,5% (2A)
Error máximo permisible (EMP): $\pm 0,5\%$ (psi)

Manómetro de presión digital Ashcroft modelo 2074



Presión, rango: 15 a 2000 psi
Resolución: 0,01 psi
Clase de exactitud: 0,25%

**ANEXO F: Instructivos de trabajo para el cálculo de la
incertidumbre de medida y el estudio de repetibilidad y
reproducibilidad**

**ANEXO G: Caracterización de proceso de toma de muestras
de gas natural, ensayo por cromatografía de gases y
medición de H₂S**

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y
ASCENSO:**

TÍTULO	DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRE Y ESTABILIDAD DE RESULTADOS DE ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS DE GAS NATURAL EN LA UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD, LABORATORIO SANTA ROSA, DISTRITO ANACO
SUBTÍTULO	

AUTOR (ES):

APELLIDOS Y NOMBRES	CÓDIGO CULAC / E MAIL
CARREÑO L. HECTOR R.	CVLAC: 18.585.156 E MAIL: hecrucala_16@hotmail.com
	CVLAC: E MAIL:
	CVLAC: E MAIL:
	CVLAC: E MAIL:

PALÁBRAS O FRASES CLAVES:

INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN _____ REPETIBILIDAD Y
REPRODUCIBILIDAD _____

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

ÁREA	SUBÁREA
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS	INGENIERÍA QUÍMICA

RESUMEN (ABSTRACT):

En este trabajo se determinó la incertidumbre asociada a los análisis cromatográficos de gas natural y la estabilidad del método con el cual se ejecutan los ensayos en la Unidad de Control de Calidad, laboratorio Santa Rosa del distrito Anaco. Se partió inicialmente con la identificación de las posibles fuentes que aportan valor significativo a la incertidumbre, reflejando estas últimas en un diagrama de causa y efecto. Se calculó individualmente el valor de incertidumbre estándar de cada componente, así como la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida. Se llevó a cabo un estudio de repetibilidad y reproducibilidad, basado en el análisis de varianza o ANOVA, este estudio se realizó al mensurado de los componentes metano, etano y propano; al final del estudio los resultados arrojaron que el sistema de medición no es aceptable, siendo las causas que influyen en la inestabilidad del proceso, la falta de entrenamiento de los operadores y la deriva del equipo de medición. Una vez establecidos y comprobados empíricamente los procedimientos para el cálculo de incertidumbre y estabilidad de resultados, se procedió a la elaboración de instructivos de trabajo así como de hojas de cálculo, garantizando así la automatización del sistema de

medición y dar cumplimiento parcial a algunos de los requisitos de la norma ISO 17025.

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

CONTRIBUIDORES:

APELLIDOS Y NOMBRES	ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL				
	ROL	CA	AS	TU	JU
ALEXIS COVA	ROL	CA	AS	TU	JU
	CVLAC:				
	CVLAC:	11.905.328			
	E_MAIL	acova@anz.udo.edu.ve			
OSVALDO OCHOA	ROL	CA	AS	TU	JU
	CVLAC:				
	CVLAC:	3.995.379			
	E_MAIL	ochoa@anz.udo.edu.ve			
ANA RITA COLMENERES	ROL	CA	AS	TU	JU
	CVLAC:				
	CVLAC:	4.001.929			
	E_MAIL	anarcolmenares@hotmail.com			
YRAIMA SALAS	ROL	CA	AS	TU	JU
	CVLAC:				
	CVLAC:	8.478.649			
	E_MAIL	yrasal57@hotmail.com			

FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:

2011 AÑO	06 MES	02 DÍA
-------------	-----------	-----------

LENGUAJE. SPA

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

ARCHIVO (S):

NOMBRE DE ARCHIVO	TIPO MIME
TESIS: "DETERMINACIÓN DE INCERTIDUMBRE Y ESTABILIDAD DE RESULTADOS DE ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS DE GAS NATURAL EN LA UNIDAD DE CONTROL DE CALIDAD, LABORATORIO SANTA ROSA, DISTRITO ANACO"	Application/msword

CARACTERES EN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS: A B C D E F G H I J K L
M N O P Q R S T U V W X Y Z . a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z . 0 1 2
3 4 5 6 7 8 9 .

ALCANCE

ESPACIAL: _____ (OPCIONAL)

TEMPORAL: _____ (OPCIONAL)

TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:

INGENIERO QUÍMICO

NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:

PREGRADO

ÁREA DE ESTUDIO:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

INSTITUCIÓN:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE NÚCLEO ANZOÁTEGUI

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

DERECHOS

De acuerdo al artículo 41 del reglamento de Trabajos de Grado

“Los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.

Héctor Carreño

AUTOR

Alexis Cova

TUTOR

Osvaldo Ochoa

JURADO

Ana Rita Colmenares

JURADO

Yraima Salas
POR LA SUBCOMISION DE TESIS