

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA DE PETROLEO**



**“ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD EN CROMATOGRFÍA DE
GASES”**

**TITULACION POR ACTUALIZACION DE CONOCIMIENTOS PARA
OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE INGENIERO
PETROQUÍMICO**

ELABORADO POR:

SANDRO JOE LÓPEZ COLLANTES

PROMOCION 2001-0

LIMA – PERU

2004

SUMARIO

INTRODUCCIÓN

CAPITULO I: PRINCIPIOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES

- 1.1 CROMATOGRAFÍA
- 1.2 TEORÍAS DEL PROCESO CROMATOGRÁFICO
- 1.3 COLUMNA
 - 1.3.1 FACTORES QUE AFECTAN LA EFICIENCIA DE UNA COLUMNA
- 1.4 SOPORTE
- 1.5 FASE ESTACIONARIA LÍQUIDA
- 1.6 GAS PORTADOR
- 1.7 DETECTORES
 - 1.7.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DETECTORES
 - 1.7.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS DETECTORES
- 1.8 CROMATOGRAMA Y SU INTERPRETACIÓN
 - 1.8.1 MEDIDA DE LA ALTURA Ó ÁREA DE PICO

CAPITULO II: OBJETIVOS DEL ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD DE RESULTADOS EN CROMATOGRAFÍA DE GASES

- 2.1 REFORZAR COMPETENCIA DEL PERSONAL
- 2.2 CONFIABILIDAD DE RESULTADOS (PARA LABORATORIO)

CAPITULO III: CALIDAD Y METROLOGÍA - DEFINICIONES

- 3.1 DEFINICIÓN DE CALIDAD
- 3.2 DEFINICIÓN SISTEMA
- 3.3 DEFINICIÓN DE PROCESO
- 3.4 AUDITORÍAS DE CALIDAD
- 3.5 LAS AUDITORIAS DE CALIDAD LAS EFECTÚAN AUDITORES CAPACITADOS.
- 3.6 DEFINICIÓN DE METROLOGÍA
- 3.7 IMPORTANCIA DE LA METROLOGÍA

CAPITULO IV: ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD DE LAS MEDICIONES - DEFINICIONES

- 4.1 TRAZABILIDAD
- 4.2 PATRÓN MUNDIAL
- 4.3 PATRÓN NACIONAL

4.4 PATRÓN DE TRABAJO
4.5 PATRÓN DE TRABAJO SECUNDARIO
4.6 CONSERVACIÓN DE UN PATRÓN DE MEDICIÓN
4.7 CALIBRACIÓN

4.8 VERIFICACIÓN POR COMPARACIÓN
4.9 USO DE LOS CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN
4.10 USO DE LOS INFORMES DE CALIBRACIÓN
4.11 ESTANDARIZADORES
4.12 MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO (MRC)
4.13 ERROR
4.14 INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES
4.15 EXACTITUD DE LA MEDICIÓN
4.16 PRECISIÓN EN LA MEDICIÓN.
4.17 REPETIBILIDAD (r)
4.18 REPRODUCIBILIDAD (R)
4.19 DEFINICIÓN DE CARTAS DE CONTROL DE SHEWHART
4.20 CARTAS DE CONTROL. USO Y APLICACIÓN
4.21 CONSTRUCCION DE LA CARTA DE SHEWHART
4.22 ANALISIS DE PATRONES EN CARTAS DE CONTROL

CAPITULO V: PROCEDIMIENTO PARA CONTROLAR LA CONFORMIDAD DE LOS EQUIPOS DE MEDICION

5.1 OBJETIVO
5.2 DESCRIPCION
5.3 CRITERIO DE ACEPTACION
5.4 ACCIONES A TOMAR EN CASO DE PRESENTARSE DUDA EN EL FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO:

CAPITULO VI: DETERMINACION DE LA CONFORMIDAD CON ESPECIFICACIONES

6.1 INTRODUCCIÓN
6.2 ALCANCE
6.3 DOCUMENTO DE REFERENCIA
6.4 APLICACIÓN DE DATOS DE PRECISIÓN A LOS MÉTODOS DE ENSAYO
6.4.1 SIGNIFICADO DE REPETIBILIDAD
6.4.2 SIGNIFICADO DE REPRODUCIBILIDAD
6.4.3 ENSAYO MULTIPLE
6.4.4 LABORATORIO DIRIMENTE
6.4.5 APLICACIÓN DE LOS DATOS DE PRECISION A LAS ESPECIFICACIONES
6.5 MUESTREO

CAPITULO VII : APLICACIÓN DEL ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN CROMATOGRAFÍA DE GASES DE GLP APLICANDO EL CROMATOGRAFO AGILENT 6850 SERIES

7.1 INTRODUCCION
7.2 METODOLOGIA
7.3 EQUIPOS Y REACTIVOS
7.3.1 DATOS DEL CROMATOGRAFO DE GASES

7.3.2 DATOS DEL PATRON
7.3.3 COMPOSICION DEL PATRON
7.3.4 COMPOSICION DEL PATRON SECUNDARIO (MATERIAL DE
REFERENCIA CERTIFICADO)
7.4 RESULTADOS ANALÍTICOS
7.5 TRATAMIENTO Y ANALISIS DE DATOS
7.6 INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

TABLAS Y GRAFICOS
TRATAMIENTO Y ANALISIS DE DATOS
INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

ANEXO 1
ASTM D-2163 ANALISIS DE GASES LICUADOS DE PETROLEO (GLP) Y
CONCENTRADOS DE PROPENO POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

1. RESUMEN DE MÉTODO DE LA PRUEBA
2. IMPORTANCIA Y USO
3. ESTÁNDARES DE CALIBRACIÓN
4. CÁLCULO
5. PRECISIÓN Y VIABILIDAD

ANEXO 2
CONDICIONES DE OPERACIONES DEL GLP

1. DEFINICIONES
2. TIPOS DE GLP
3. CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE
4. PARÁMETROS DE CALIDAD

ANEXO 3
RESUMEN DE CROMATOGRAMAS

BIBLIOGRAFÍA

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se ha preparado con el objetivo de servir como un texto base para el Aseguramiento de la Calidad de la Cromatografía de Gases.

El crecimiento en la utilización de sistemas de calidad generalmente ha incrementado la necesidad de asegurar los resultados en los laboratorios.

Este trabajo nos proporciona el material teórico y práctico, para poder validar la determinación de la Cromatografía de Gases, como sabemos, el auge del uso de Gas Licuado de Petróleo en nuestro país, nos impulsa a poder respaldar nuestros resultados, sabiendo que estos influyen en las diversas operaciones del Gas Licuado de Petróleo.

En este trabajo se puede apreciar definiciones que se utilizan y respaldan los diversos métodos para el aseguramiento de la calidad, estos tienen la misión de dejar en claro, que para reportar resultados, intervienen muchos factores, que son analizados por diversas instancias, de acuerdo a un procedimiento que forma parte de un Sistema de Calidad.

Todo Sistema de Calidad, se respalda en Normas Internacionales, las cuales se han servido como material importante de revisión, que son la base de este trabajo, tales como las Normas ASTM e ISO.

Por último, espero que la información contenida en este trabajo sea de gran utilidad para todos aquellos que tienen la responsabilidad de realizar operaciones que estén relacionados con el control de calidad del Gas Licuado de Petróleo.

CAPITULO I: PRINCIPIOS BÁSICOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES

1.1 CROMATOGRAFÍA - DEFINICIÓN

Keulemans (1) ha definido la cromatografía como un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye la fase estacionaria, de gran área superficial, y la otra es un fluido (fase móvil) que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria.

La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico) que se usa como portador de la mezcla.

En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son prácticamente los rectores del proceso de separación: la adsorción y la absorción.

La **adsorción** es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie de un sólido, quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial. Esta retención superficial puede ser física o química. La adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, de la temperatura, de la naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente, y de la concentración.

La **absorción** es la retención de una especie química por parte de una masa y depende de la tendencia que tiene ésta a formar mezcla o reaccionar químicamente con la misma.

Existen muchas maneras de clasificar los métodos cromatográficos. Según, Giddings (2), se puede clasificar la Cromatografía por sus variantes:

- Fase Móvil (puede ser gaseosa, líquida o fluido supercrítico)
- Fase Estacionaria
- Mecanismo de Retención (tipos de equilibrios implicados en la transferencia de los solutos entre las fases).
- Forma de Contacto entre las fases (columna o superficie plana)
- Dimensionalidad
- Escala Física

(1) JONSSON, Jan Ake. *Chromatographic Theory and Basic Principles*. Vol. 38. Chromatographic Series. Marcel Dekker. USA. 1987

1.2 TEORÍAS DEL PROCESO CROMATOGRÁFICO

El proceso cromatográfico, aparentemente simple en la práctica, es en realidad una compleja unión de fenómenos tales como hidrodinámica, cinética, termodinámica, química de superficie y difusión. Hasta la fecha, se han propuesto muchas teorías, que incluyen complejos modelos matemáticos para poder explicar el comportamiento de los solutos en las columnas cromatográficas. Las más estudiadas son: La Teoría de los Platos Teóricos (Martin y Synge), la Teoría Cinética (Van Deemter, Zuideweg, Klinkenberg y Sjenitzer) y la Teoría Desarrollada (Golay) para Columnas Capilares.

Según la Teoría de los Platos, una columna cromatográfica está constituida por una serie de platos que contiene una fase estacionaria. Supone que el volumen de fase estacionaria en cada plato es constante; que el volumen de fase móvil es constante de plato a plato; que en cada plato las dos fases están en equilibrio, y que el valor del Coeficiente de Distribución es constante e independiente de la concentración del soluto.

La principal desventaja de la Teoría de los Platos Teóricos es la falta de conexión entre la eficiencia de la columna cromatográfica, el tamaño de la partícula, la difusión, la velocidad de flujo y la temperatura. La otra desventaja es que utiliza un modelo basado en muchas suposiciones.

La Teoría Cinética considera el proceso cromatográfico en función de los factores cinéticos que intervienen en él, siendo estos factores:

- Las múltiples trayectorias (diferentes rutas) que toma un soluto durante su movimiento (migración) a través del empaque de la columna, provocando variaciones en la velocidad del flujo.
- La Difusión Axial o Longitudinal del soluto en la fase móvil.
- La cinética de la resistencia a la transferencia de masa entre las fases móvil y estacionaria.

1.3 COLUMNA

Es el lugar donde ocurre la separación. Se dice que es el corazón de un cromatógrafo.

Los materiales con los cuales generalmente se pueden elaborar las columnas son: cobre, aluminio, acero inoxidable, vidrio o teflón. El relleno puede ser un sólido, o un líquido recubriendo un sólido. Podemos clasificar las columnas según el propósito del proceso cromatográfico:

(2) GIDDINGS, J.C. *Unified Separation Science*. Wiley-Interscience. USA. 1991

- Empacadas
 - Analítica
 - Preparativas
- Capilares
 - W.C.O.T. (Wall Coated Open Tubular)
 - S.C.O.T. (Support Coated Open Tubular)

1.3.1 FACTORES QUE AFECTAN LA EFICIENCIA DE UNA COLUMNA

- Longitud de la Columna
- Diámetro de la Columna (1/4", 1/8", 1/16" de diámetro externo)
- Tamaño de las partículas del relleno
- Naturaleza de las fases
- Cantidad de fase estacionaria
- Temperatura de la columna
- Velocidad del gas portador
- Cantidad de muestra inyectada
- Material del cual está elaborada la columna
- Enrollado de la columna

1.4 SOPORTE

La función básica del soporte es la de "mantener" (sostener, retener) la fase estacionaria. Idealmente debería ser un material inerte que "mantiene" la fase estacionaria sobre su superficie como una película delgada.

La mayoría de los soportes cromatográficos está hecha de diatomita. Químicamente es casi todo sílice, con algunas impurezas. También se conoce como Tierras Diatomáceas ó Kieselguhr (palabra alemana). Domina el campo de los soportes debido a su **estructura, superficie y disponibilidad**.

Hay que tener en cuenta dos cosas a la hora de escoger un soporte:

- La Estructura, ó Características Físicas (contribuye a la eficiencia de la columna cromatográfica):
 - Tamaño de partícula
 - Diámetro del poro
 - Densidad
 - Área Superficial
- La Química de Superficie ó Características Superficiales (gobierna la participación del soporte en los resultados de la separación).
 - Grupos silanoles activos
 - Iones metálicos

Además de las características anteriores, la selección del soporte va a depender también de:

- La naturaleza de la muestra
- La naturaleza de la Fase Líquida
- El uso que se le va a dar a la columna:
 - General
 - Específico
- Precio

Podemos resumir que un buen soporte debe reunir las siguientes características:

- Elevada Superficie por unidad de volumen
- Estabilidad Térmica
- Dureza mecánica suficiente para que pueda resistir los procedimientos de revestimientos y relleno
- Inactividad química o de adsorción
- Baja resistencia al paso de la fase móvil

La eliminación o reducción de los sitios activos de adsorción (también conocido como Desactivación de la Superficie) de un soporte cromatográfico puede efectuarse de varias maneras:

- Remoción por lavado con ácido (NAW ó AW)
- Eliminación ó Remoción por reacción del Grupo Silanol
- Saturación de la superficie con una fase líquida
- Impregnando ó recubriendo con material sólido inerte

1.5 FASE ESTACIONARIA LÍQUIDA

Al hablar de fase estacionaria líquida entramos en contacto con dos palabras ó términos: **Polaridad** y **Selectividad**.

Las fases líquidas podemos clasificarlas según sus polaridades cromatográficas, nos valemos de unas constantes que determinan dicha polaridad.

Existen muchas discusiones sobre este tema para poder definir y describir el parámetro polaridad en cromatografía, podemos decir que la polaridad de una fase estacionaria líquida se refiere a las interacciones intermoleculares que involucra dipolos permanentes. La selectividad es definida como las diferentes atracciones intermoleculares. Un líquido ha de reunir varias cualidades para servir como fase estacionaria:

- Viscosidad
- Tensión Superficial
- Tensión de Vapor
- Selectividad respecto a los componentes de la fase móvil
- Reversibilidad del Reparto
- Estabilidad Térmica

1.6 GAS PORTADOR

El gas portador cumple básicamente dos propósitos: transportar los componentes de la muestra, y crear una matriz adecuada para el detector.

Un gas portador debe reunir ciertas condiciones:

- Debe ser inerte para evitar interacciones (tanto con la muestra como con la fase estacionaria)
- Debe ser capaz de minimizar la difusión gaseosa
- Fácilmente disponible y puro
- Económico
- Adecuado al detector a utilizar

1.7 DETECTORES

Un **detector** es un dispositivo para revelar la presencia de las sustancias eluidas a la salida de la columna cromatográfica. Podemos expresar que el detector son los "ojos" de un cromatógrafo. El detector es un dispositivo capaz de convertir una propiedad física, no medible directamente, en una señal elaborable y ofrecernos información sobre la naturaleza y magnitud de la propiedad física.

En cromatografía, un detector funciona comparando una propiedad física entre el gas portador puro y el mismo gas portador llevando cada uno de los componentes que previamente se han separado en la columna, esta acción se traduce en una señal tipo eléctrica, que posteriormente se amplificará mediante un registrador gráfico ó integrador permitiendo indicar el momento que salen de la columna los componentes.

1.7.1 CLASIFICACIÓN DE LOS DETECTORES

Estos pueden ser clasificados:

- Detectores según su Grado de Selectividad :
 - Universales. Responde a la mayoría de los solutos que pasan por él.
 - Específicos o Selectivos. Exhibe una gran respuesta a un grupo particular de sustancias con un mínimo de respuesta a otras.
- Detectores Destructivos y No destructivos. Esta clasificación, obviamente, es en referencia a si la muestra es destruida o no.
- Detectores según su Modo de Respuesta:
 - Dependientes del Flujo Másico. Producen una señal que es proporcional a la cantidad de soluto que pasa a través de él en la unidad de tiempo pero es independiente del volumen de gas portador requerido para la elución.
 - Dependiente de la Concentración. Dan una señal proporcional a la cantidad de soluto por unidad de volumen de gas portador que pasa a través de él.

- Detectores según el proceso de detección Ionización, Óptico-espectroscópico, Electroquímico, etc.

1.7.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS DETECTORES

- **Sensibilidad.** Medida de la efectividad de un detector para convertir la muestra en una señal eléctrica medible.
- **Linealidad.** Rango de masa o concentración de muestra sobre el cual el detector mantiene una sensibilidad constante sin una desviación arbitraria. El significado práctico de la linealidad del detector es el que le indica al analista la concentración para la cual el detector es confiable. Hay dos límites en la curva de linealidad:
 - El límite de concentración inferior, que es dado por el límite de detección y,
 - El límite Superior, definido por un porcentaje de desviación arbitrario de la curva de linealidad, normalmente se toma un 5% de desviación.
- **Rango Dinámico Lineal.** Rango sobre el cual la sensibilidad del detector es constante.
- **Ruido.** Es cuantificado por el promedio de la amplitud pico-pico de la señal. El significado de conocer el nivel de ruido de un detector es un factor determinante en la determinación de la cantidad mínima detectable y el límite inferior del rango lineal.
- **Límite de Detección.** Está definido como la mínima cantidad de sustancia que puede producir una señal que sea el doble del nivel de ruido.
- **Corriente de Fondo.** Señal constante de salida generada por el proceso en el que un detector está operativo sin que alguna sustancia pasa a través de él. Esta señal es muy importante, ya que permite diagnosticar el buen o mal funcionamiento del detector.

1.8 EL CROMATOGRAMA Y SU INTERPRETACIÓN

Los siguientes términos son los utilizados en un cromatograma típico y recomendados por la IUPAC:

- Línea Base
- Pico Cromatográfico
- Base del Pico
- Área del Pico
- Altura del Pico
- Ancho del Pico
- Ancho del Pico a la mitad de la Altura

1.8.1 MEDIDA DE LA ALTURA Y ÁREA DE PICO

- **Altura del Pico:** Medida que se efectúa, para cada pico de interés, desde la línea base hasta el máximo del pico.

Los errores de malas mediciones se pueden atribuir a:

- Insuficiente Resolución
- Variaciones en la línea base
- Picos extremadamente pequeños

Las desviaciones en la línea base se pueden compensar por interpolación de ésta entre el principio y el final del pico.

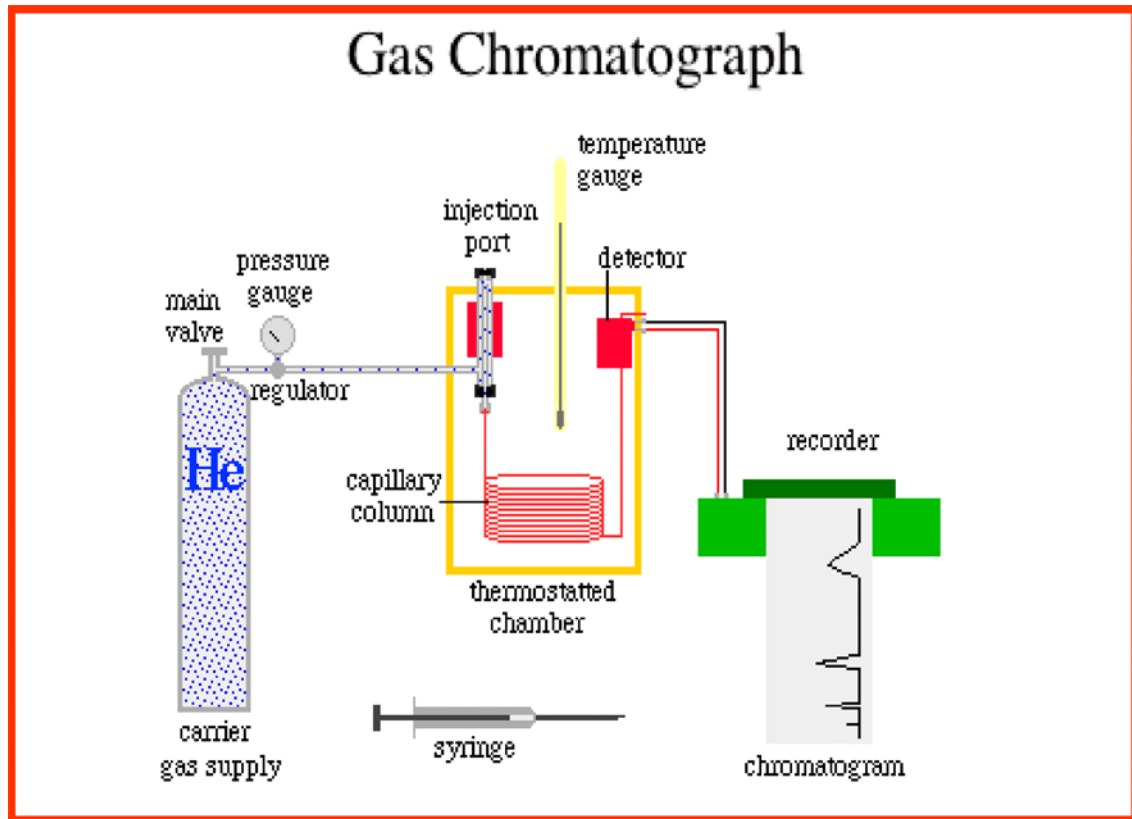


FIGURA 01 – DIAGRAMA DE CROMATOGRAFO

CAPITULO II: OBJETIVOS DEL ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD DE RESULTADOS EN CROMATOGRAFÍA DE GASES

2.1 REFORZAMIENTO DE LA COMPETENCIA DEL PERSONAL

Por medio de una comparación del Perfil de Puesto versus el archivo del personal y la Evaluación de Entrada se identifica las necesidades de capacitación, tanto en el personal del laboratorio, como el personal administrativo.

Se puede detectar la necesidad de cursos internos por medio de la observación de deficiencias en la aplicación de los procedimientos e instructivos, para lo cual se programa cursos internos que subsanen esta deficiencia.

El personal, cuando lo considere necesario y sienta la necesidad de una capacitación específica, solicita directamente el curso.

2.1.1 El Plan Anual de Capacitación deberá estar listo en el mes de enero de cada año, y contener, en la medida de lo posible:

- Relación de las personas a capacitarse
- Nombre del curso de capacitación
- Prioridad de capacitación
- Calendario proyectado
- Lugar donde se dicta el curso (interno o externo)
- Costo aproximado

2.1.2 A fin de evaluar la efectividad de la Capacitación, todo personal que haya llevado cursos externos deberá exponer aspectos importantes del curso llevado al personal del Laboratorio involucrado en el tema.

Se deberá hacer un seguimiento semestral de los cursos de capacitación así como de su cumplimiento. Los resultados de este seguimiento deberán ser evaluados en la Revisión por la Dirección.

2.1.3 Aactualización de los Archivos del Personal:

Todo personal que lleve cursos externos deberá presentar los diplomas de participación y aprobación, para ser adjuntado en su archivo personal.

2.1.4 Concientización del Personal:

La Gerencia General realizará reuniones que promuevan la motivación o sensibilización del personal para que tomen conciencia de la importancia del rol que desempeñan dentro del Sistema de Gestión de la Calidad y para su contribución a los logros de los objetivos de calidad. También debe promover la toma de conciencia referente a los requisitos del Cliente en todos los niveles de la Organización.

**CUADRO 1.
OBJETIVOS DEL ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD DE RESULTADOS
EN CROMATOGRAFÍA DE GASES**

POLITICA.	OBJETIVO	INDICADOR	PLAN PARA ALCANZAR OBJETIVO	FRECUENCIA DE SEGUIMIENTO
2.1 Reforzar competencia del personal	Actualizar los conocimientos del personal de laboratorio	Hrs/persona-año	1, Aprobación del plan de capacitación. 2. Realización de cursos no programados, complementarios al plan.	Mensual
	Actualizar los conocimientos del personal Administrativo	Hrs/persona-año	1. Aprobación del plan de capacitación 2. Realización de cursos no programados, complementarios al plan.	Mensual
2.2 Confiabilidad de resultados (para Laboratorio)	Garantizar la confiabilidad de los resultados del laboratorio.	Una prueba de repetibilidad al mes a un método de ensayo certificado o acreditada	Gestionar los recursos que demande el cumplimiento del Plan	Mensual

2.2 CONFIABILIDAD DE RESULTADOS (PARA LABORATORIO)

El laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para monitorear la validez de los ensayos. El dato resultante debe ser registrado en tal forma que las tendencias sean detectables y, donde sea practicable, deben ser aplicadas técnicas estadísticas (repetibilidad, reproducibilidad, entre otros), para la revisión de los resultados. Este monitoreo debe ser planificado y revisado y puede incluir, pero no estar limitado a, lo siguiente:

- 2.2.1** Uso regular de materiales de referencia certificados y/o control de calidad interno utilizando materiales de referencia secundarios.
- 2.2.2** Participación en programas de comparación interlaboratorio o de ensayos de aptitud.
- 2.2.3** Repetición de los ensayos o calibraciones utilizando el mismo método u otro diferente.

CAPITULO III: CALIDAD Y METROLOGÍA - DEFINICIONES

3.1 CALIDAD

CALIDAD viene de QUALITAS

“Es la propiedad o conjunto de propiedades inherentes a alguna cosa, que permite apreciarla como igual, mejor o peor que las restantes de su especie”.

LA ISO DEFINE LA CALIDAD COMO:

“La totalidad de los rasgos y características de un producto, proceso o servicio que inciden en su capacidad de satisfacer necesidades reguladas o implícitas”

A la Calidad podemos clasificarla básicamente en dos Niveles:

Nivel 1 - La Calidad es una manera simple de producir bienes o entregar servicios cuyas características medibles satisfacen un determinado conjunto de especificaciones que están numéricamente definidas.

Nivel 2 - La Calidad independiente de cualquiera de sus características medibles, es aquella que satisface las necesidades de los clientes de uso o de consumo.

3.2 SISTEMA

“SISTEMA es un TODO que no puede ser dividido en partes ó subgrupos independientes”

Si se retira una parte del todo afecta el funcionamiento del sistema, y por otro lado cualquier parte por si sola no puede efectuar lo que realiza TODO el Sistema.

El desempeño de un sistema no es igual a la suma del desempeño de sus partes puestas juntas, sino a la suma de sus interacciones.

3.3 PROCESO

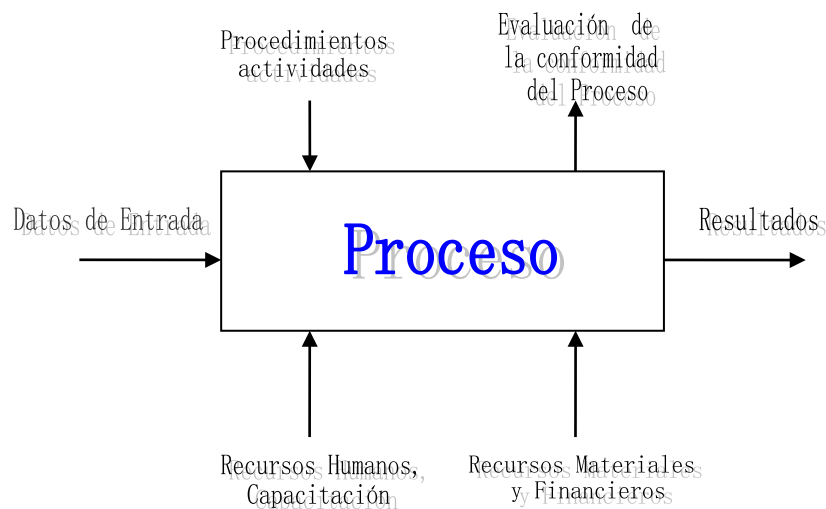
“Es el conjunto de Actividades mutuamente relacionadas o que interactúan, las cuales transforman elementos de entrada en resultados” (ISO 9000:2000)

Los elementos de entrada para un proceso son generalmente el resultado de otros procesos.

Los procesos se dan al interior de un Sistema de Calidad.

“Los procesos de una Organización son generalmente planificados y puestos en practica bajo condiciones controladas para aportar valor” (ISO 9000:2000)

FIGURA 2.
GRAFICO DE PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE CALIDAD



3.4 AUDITORÍAS DE CALIDAD

“Es un Proceso Sistemático, Independiente y Documentado para obtener evidencias de la auditoria y evaluarlas de manera objetiva con el fin de determinar la extensión en que cumplen los criterios de auditorias” (ISO 9000:2000)

La evidencia objetiva son los datos que respaldan la existencia o veracidad de algo. Esta puede obtenerse por medio de la observación, medición, ensayo/prueba u otros medios.

Propósitos de la Auditoria:

- a) Determinar la conformidad de las actividades con las normas, manuales, procedimientos, etc.
- b) Determinar efectividad.
- c) Proveer oportunidades de mejora.
- d) Cumplir requisitos reguladores. (Legales).
- e) Para Certificación.

Este tipo de auditoria evalúa el cumplimiento de la Norma (ISO 9000:2000) y uso de los Manuales de la empresa, Procedimientos, Instructivos, etc. Es decir, el Sistema de Calidad de la empresa, cualquiera este sea.

3.5 LAS AUDITORIAS DE CALIDAD LAS EFECTÚAN AUDITORES CAPACITADOS

Las auditorias de calidad las efectúan auditores capacitados. Estas pueden ser:

Auditores Internos si pertenecen a la Empresa, o
Auditores Externos si no pertenecen a ésta.

Las auditorias deben ser efectuadas por personal independiente al área a ser auditada.

Los hallazgos de las auditorias se dan en CONFORMIDAD y NO CONFORMIDAD con el cumplimiento de los requisitos especificados en las normas, manuales, procedimientos e instructivos.

Por definición:

“No conformidad: incumplimiento con los requisitos especificados. (ISO 9000:2000)”

Las no conformidades generan Acciones Correctivas, las cuales conllevan acciones de seguimiento por el auditor hasta su levantamiento.

Importante de considerar:

- a) Las no conformidades son una oportunidad de mejora. Cuando se detecta alguna incorrección, esta es una oportunidad para aprender, y nos conduce a la eficacia.
- b) Todo sistema es dinámico en el tiempo.
- c) El único sistema de calidad que no cambia o no necesita adecuarse, es el de la empresa que ya no existe.

Las no conformidades surgen cuando se detecta:

- a) Evidencia objetiva de las diferencias entre los manuales de operación y gestión en uso y los procedimientos del criterio de auditoria.
- b) Diferencias entre procesos especificados y prácticas de trabajo.
- c) Falta de evidencias de la implementación de cláusulas del manual de calidad.
- d) Falta de evidencias para demostrar la continua implementación del sistema.

3.6 METROLOGÍA

Etimológicamente deriva del griego:
metros = medida, y logos = tratado

Este concepto es tan antiguo como el ser humano y se relaciona con el: “tengo nada”, “tengo algo”, “tengo mucho”; expresiones que reflejan una comparación muy primitiva, presente hasta la actualidad.

La Metrología es la rama de la ciencia que sustenta y brinda apoyo a todas las demás ciencias. Actualmente decimos que: Metrología es la ciencia de las mediciones y medir es comparar algo contra una unidad que se toma como base referencial.

Antiguamente habían sistemas de medida que cambiaban de pueblo en pueblo, actualmente con la globalización del comercio mundial, la tendencia es a usar sistemas de medición aceptadas internacionalmente, para lo cual se tienen patrones trazables mundialmente y cada país mantiene una estructura de patrones adecuados para esta labor. Actualmente, la base para el comercio son las medidas y unidades, aceptadas mundialmente.

3.7 IMPORTANCIA DE LA METROLOGÍA

Para el gobierno, el poder verificar mediciones correctas en el ámbito de las empresas y a favor de la población en general, es de fundamental importancia. Principalmente, su labor es ayudar a ordenar y facilitar las transacciones comerciales.

A menudo las cantidades y las características de un producto son resultado de un contrato entre el cliente (consumidor) y el proveedor (productor); las mediciones facilitan este proceso y por ende, inciden en la calidad de vida de la población, protegiendo al consumidor, ayudando a preservar el medio ambiente y contribuyendo a usar racionalmente los recursos naturales.

Las actividades relacionadas con la Metrología en el Perú son responsabilidad del INDECOPI y, según su función se encarga de la Metrología Legal, Industrial y Científica, dependiendo de su aplicación.

Actualmente, con la dinamización del comercio a nivel mundial, la Metrología adquiere mayor importancia haciendo énfasis en la relación que existe entre ella y la calidad; entre las mediciones y el control de la calidad; la calibración, la acreditación de laboratorios, la trazabilidad y la certificación.

La Metrología es el núcleo central básico que permite el ordenamiento de estas funciones y su operación coherente las ordena con el objetivo final de mejorar y garantizar la calidad de producto.

Cuando se efectúan mal los procedimientos correctamente diseñados se tiene una oportunidad para mejorar, y esto nos conduce a la eficacia y servicios.

A nivel internacional, con la apertura comercial a nivel mundial, la Metrología adquiere mayor importancia; en el Hemisferio Occidental, Organismos Nacionales de Metrología de 34 países, se han asociado para formar el Sistema Interamericano de Metrología denominado SIM.

El SIM trabaja y se coordina en base a 5 sub-regiones que responden a los 5 bloques económico-comerciales más importantes del Hemisferio Occidental. Los bloques de actividades metrológicas son: NORAMET (Norte América), CAMET (Centro América), CARIMET (Caribe), ANDIMET (Grupo Andino) y SURAMET (América del Sur).

CAPITULO IV: ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD DE LAS MEDICIONES - DEFINICIONES

4.1 TRAZABILIDAD

Es la propiedad de una medición o del valor de un patrón, de estar relacionado a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena continua de comparaciones, todas ellas con incertidumbres establecidas.

Dicho en forma simple, los instrumentos de medición en campo se evalúan contra patrones de trabajo para determinar que estén correctos dentro de límites aceptables; estos patrones de trabajo se evalúan contra patrones nacionales que rigen a nivel nacional y que, a su vez, son evaluados contra patrones internacionales para asegurar que las mediciones tengan validez internacional.

A lo largo de toda esta cadena se determinan y documentan las condiciones y características encontradas.

4.2 PATRÓN MUNDIAL

Es la medida mundialmente aceptada como verdadera.

Por ejemplo el termómetro patrón mundial se encuentra en Alemania, este esta documentado desde la primera parte del Siglo XX, y se le conoce su precisión.

4.3 PATRÓN NACIONAL

Es la mejor medida con la que cuenta un país.

El INDECOPI es el ente gubernamental encargado del uso y mantenimiento de los Patrones Nacionales.

4.4 PATRÓN DE TRABAJO

Es un instrumento trazable al patrón nacional. Es la mejor medida con la que cuenta la empresa.

Sirve para verificar los instrumentos de campo y mantener la trazabilidad de estos.

4.5 PATRÓN DE TRABAJO SECUNDARIO

Dado que el uso rutinario de un patrón de trabajo hace que este pueda sufrir algún accidente ó varíe en su precisión por uso perdiendo vigencia su certificado

de Calibración; es que se genera un Patrón Secundario a Partir del Patrón de Trabajo.

Este Patrón Secundario es el que se usa rutinariamente y periódicamente se verifica contra el Patrón de Trabajo. De esta manera se extiende la vida útil del Patrón de Trabajo.

4.6 CONSERVACIÓN DE UN PATRÓN DE MEDICIÓN

Es el conjunto de operaciones necesarias para preservar las características metrológicas de un patrón de medición dentro los límites apropiados. El conjunto de operaciones incluye definir: el periodo de calibración, almacenamiento bajo condiciones apropiadas y cuidados durante el uso.

4.7 CALIBRACIÓN

Es la comparación de un patrón instrumento de medición de exactitud elevada y conocida, con otro patrón o instrumento, para detectar, reportar o eliminar por ajuste cualquier variación del instrumento que es comparado.

Debe resaltarse que la documentación de la Calibración es de gran importancia porque esta garantiza la trazabilidad del patrón o instrumento de medición.

4.8 VERIFICACIÓN POR COMPARACIÓN

Es la verificación de un instrumento de campo con uno de similar exactitud que tiene Certificado de Calibración y que se usa como patrón de Trabajo.

4.9 USO DE LOS CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN

Los certificados de calibración sólo se emiten cuando los instrumentos están dentro de los parámetros establecidos para este tipo de instrumento.

El certificado de calibración debe consignar:

1. Los datos para identificar inequívocamente el instrumento de medición, número de serie, marca, código, tipo, modelo, etc.
2. También debe consignar los errores en diversos puntos del intervalo de medición en los que está calibrado.
3. Cada valor calibrado debe estar acompañado de la incertidumbre correspondiente.
4. Método o Norma usado en la calibración.
5. Información de los patrones de referencia.
6. El Certificado debe consignar claramente numerado y visado con firmas y sello correspondiente.

Cuando se tiene un instrumento con certificado, es decir, dentro de la tolerancia del instrumento, es aceptable reportar, sin aplicar los errores, directamente la lectura del instrumento, salvo se use el instrumento certificado como patrón para verificar los instrumentos de campo donde es conveniente aplicar los errores del certificado.

4.10 USO DE LOS INFORMES DE CALIBRACIÓN

Los Informes de Calibración se emiten cuando los instrumentos no cumplen con los parámetros establecidos para este tipo de instrumento.

El Informe de Calibración debe consignar:

1. Los datos para identificar inequívocamente el instrumento de medición, n° de serie, marca, código, tipo, modelo, etc.
2. También debe consignar los errores en diversos puntos del intervalo de medición en los que está calibrado.
3. Cada valor calibrado debe estar acompañado de la incertidumbre correspondiente.
4. Método o Norma usado en la Calibración.
5. Información de los Patrones de referencia.
6. El Informe Certificado debe consignar claramente el nombre INFORME DE CALIBRACIÓN, numerado y visado con firmas y sello correspondiente.

Cuando se tiene un instrumento con Informe de calibración, es decir, excede la tolerancia del instrumento, es aceptable reportar, si se aplican los errores. No se debe reportar directamente la lectura del instrumento, tampoco debe usarse como patrón para verificar los instrumentos de campo.

4.11 ESTANDARIZADORES

Son materiales de referencia de característica medible ya conocida. El uso del estandarizador permite hacer los ajustes necesarios para replicar la característica conocida del estandarizador; de esta manera, aseguramos que el equipo reporte medidas correctas.

Cada Norma tiene un estandarizador correspondiente, de acuerdo a sus requerimientos.

4.12 MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO (MRC)

Material o sustancia, acompañado de un certificado, del cual una o más de sus valores propios (puede variar de acuerdo a las condiciones de operación) son certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad para una realización de una calibración exacta de la(s) unidad (es).

Este material de referencia puede ser una sustancia pura o mezclada y puede ser: gas, líquido o sólido.

4.13 ERROR

Los errores son inevitables en los procesos de medición, por lo que es necesario tenerlos en cuenta para poder reducirlos y compensar su efecto.

Se denomina error absoluto a la diferencia algebraica entre el valor resultante de una medición y el valor convencionalmente verdadero.

Error Absoluto = Valor medido – Valor convencionalmente verdadero

$$e = X_{\text{medido}} - X_{\text{convencionalmente verdadero}}$$

Los errores sistemáticos deben ser eliminados o reducidos al máximo, lo que queda de estos errores sistemáticos se llama error remanente.

Los errores remanentes mas lo errores aleatorios forman parte de la Incertidumbre de la medición.

4.14 INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES

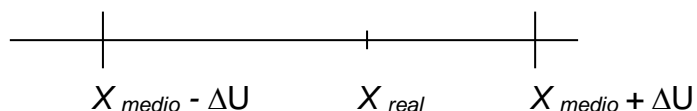
La incertidumbre es el parámetro que caracteriza el intervalo de valores dentro del cuál se espera esté el valor de la cantidad que se mide.

La Incertidumbre de la Medida se estima por cálculos y se denota por ΔU .

El valor real de la medida se encuentra en el intervalo:

$$X_{real} \in (X_{medio} - \Delta U, X_{medio} + \Delta U)$$

Gráficamente se representa este Rango de la siguiente forma:



X_{medio} se encuentra en el punto medio del intervalo.

Por ello, el resultado de una medida se escribe en la forma:

$$X_{real} = X_{medio} \pm \Delta U$$

4.15 EXACTITUD DE LA MEDICIÓN

Es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor asumido como verdadero.

1. El concepto exactitud es cualitativo.
2. El término de precisión no debe ser utilizado por exactitud.

4.16 PRECISIÓN EN LA MEDICIÓN.

Es el grado de concordancia entre los resultados de los ensayos independientes obtenidos en las condiciones prescritas por las normas en uso (ISO Guide 30:1992).

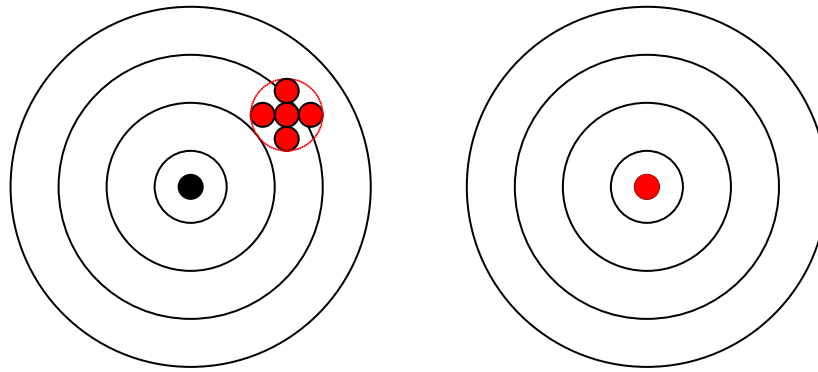
Actualmente, el concepto precisión ha sido sustituido por los de repetibilidad y reproducibilidad.

4.17 REPETIBILIDAD (r)

Es la diferencia entre los resultados de pruebas sucesivas, obtenidas por el mismo operador en el mismo equipo con idéntico material de prueba bajo condiciones de operación continua.

4.18 REPRODUCIBILIDAD (R)

Es la diferencia entre dos resultados únicos e independientes, obtenidos por diferentes operadores trabajando en diferentes laboratorios sobre idéntico material de prueba.



Resultados en repetibilidad
(Precisos)

Resultados exactos

FIGURA 3.
REPRESENTACIÓN DE TIPOS DE RESULTADOS

4.19 DEFINICIÓN DE CARTAS DE CONTROL DE SHEWHART

Las Cartas de Control de Shewhart son series de tiempo estadísticas, en las que se registra gráficamente el comportamiento de la variable de interés del proceso a través del tiempo.

4.20 CARTAS DE CONTROL. USO Y APLICACIÓN

Las Cartas de Control de Shewhart tienen uso práctico para monitorear el comportamiento de los equipos de medición.

El criterio es el siguiente, todo equipo perteneciente a un sistema de medición ejecuta el proceso de funcionamiento y obtiene un resultado o producto.

Durante el funcionamiento de un equipo existen variaciones de dos tipos sistemáticas y aleatorias.

1. Las variaciones sistemáticas, que conllevan en sí errores sistemáticos, se deben controlar estadísticamente y de ser posible eliminarlas.
2. En cuanto a las *variaciones aleatorias*, que conllevan en sí errores aleatorios, dada su naturaleza son las únicas que son parte inherente de todo el proceso durante el funcionamiento correcto del equipo.

Se dice que el proceso es estable o bajo control estadístico cuando se tiene solo variaciones del tipo aleatorias. Y, se dice que el proceso es inestable o fuera de control estadístico cuando se tiene no solo variaciones del tipo aleatorio sino también sistemáticas.

Las variaciones pueden deberse a:

1. **Causas Comunes** que son parte del proceso, las que presentan grafica aleatoria.

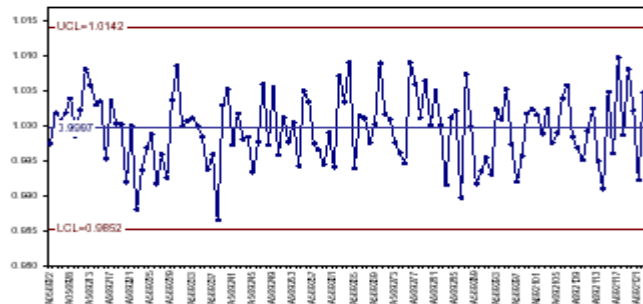
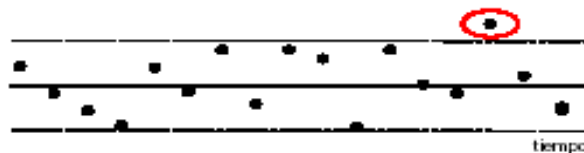


FIGURA 4.
DIAGRAMA CAUSAS ALEATORIAS

2. **Causas Especiales** o asignables que no son parte del proceso, en las que la *grafica presenta un patrón de comportamiento*.

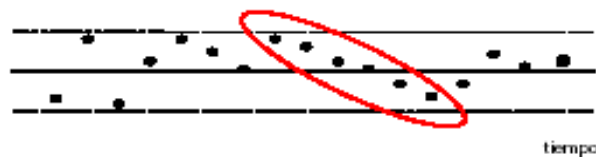
1. Un sólo punto fuera de los límites de control, por arriba o por debajo.



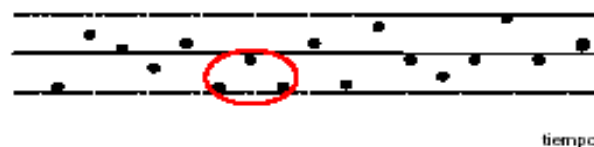
2. Una corrida de ocho o más puntos seguidos, por encima (o por debajo) de la línea central.



3. Una tendencia (seis puntos o más, consecutivos, subiendo o bajando).



4. Dos de tres puntos seguidos, cerca de un límite de control.



5. 10 de 11 puntos consecutivos, en un mismo lado de la línea central.
6. 12 de 14 puntos consecutivos en un mismo lado de la línea central.
7. 16 de 20 puntos consecutivos en un mismo lado de la línea central.
8. Periodicidad (tendencias ascendentes y descendentes repetidas).

FIGURA 5.
DIAGRAMA DE RESULTADOS CASOS REFERENCIALES DE PÉRDIDA DE ALEATORIEDAD DE LAS MEDICIONES

Debe evitarse confundir las causas comunes con las especiales, para esto es útil el uso de las Cartas de Control.

Lo principal en el uso de las Cartas de Control del Proceso, es determinar ante las variaciones, cuando se interviene el equipo y cuando no.

4.21 CONSTRUCCION DE LA CARTA DE SHEWHART

Las Cartas de Control de Shewhart son el método o definición operacional para averiguar en cuál de las dos situaciones nos encontramos, para ver si el proceso es estable o no lo es. Su interpretación requiere, entre otras cosas, la observación atenta de un número razonablemente grande de datos; equivale a "ver la película" y en eso reside fundamentalmente su poder de predicción hacia el futuro cercano.

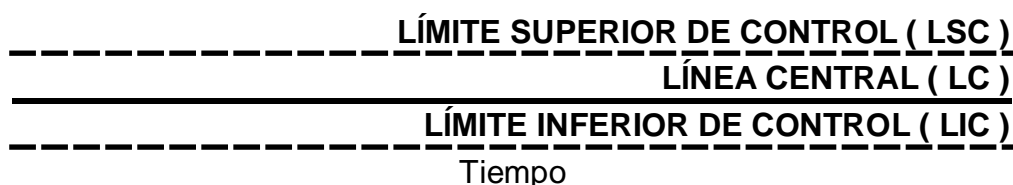


FIGURA 6. CARACTERÍSTICAS ESENCIALES DE UNA CARTA DE CONTROL

En el eje de las ordenadas, o eje vertical, se grafica una medida estadística del atributo de calidad que se desea observar y controlar. El eje de las abscisas, o eje horizontal, es siempre tiempo. Los datos se grafican en tiempo real; es decir, a medida que ocurren los acontecimientos. La línea central es siempre el promedio de los datos graficados, en el período observado.

Utilizando fórmulas algebraicas sencillas desarrolladas por Shewhart se calculan, a partir de los datos graficados en una Carta de Control, valores llamados Límites de Control. Estos valores son una definición, para fines operacionales, de la frontera entre la zona de causas comunes y la zona de causas especiales o asignables. Aunque Shewhart se basó en teoría estadística, sus definiciones operacionales fueron desarrolladas con el propósito de minimizar el costo económico de cometer los dos tipos de errores descritos antes. Cuando todos los datos están dentro de los Límites de Control y su distribución es aleatoria, se adopta el criterio que el proceso es estable desde el punto de vista estadístico; es decir, que tiene variación controlada dentro de límites predecibles hacia el futuro cercano. No se trata, desde luego, de estabilidad estática; es decir, de ausencia de variación. Se trata de estabilidad dinámica, como la de un avión en vuelo. Si hay datos fuera de los Límites de Control o si su distribución no es aleatoria, el criterio es que el proceso tiene causas especiales o asignables de variación y que, por consiguiente, está fuera

de control, no tiene identidad y su desempeño, costo y calidad son impredecibles.

Es importante reconocer que los Límites de Control de Shewhart no siempre dan la recomendación correcta, debido en parte a la naturaleza probabilística del conocimiento y en parte a que siempre estamos haciendo inferencias acerca del proceso; las Cartas de Control son mapas y el proceso es el territorio. No hay solución exacta pero, como se mencionó antes, el propósito de Shewhart era minimizar pérdidas económicas a través del tiempo, causadas por equivocaciones en la toma de decisiones.

4.22 ANALISIS DE PATRONES EN CARTAS DE CONTROL

El problema es de reconocimiento de patrones o material de referencia certificado, esto es, reconocer patrones sistemáticos o no aleatorios en la carta de control e identificar la razón de este comportamiento. Esta habilidad de interpretar un patrón particular en términos de causas asignables requiere experiencia y conocimiento del proceso. Esto es, no basta con conocer los principios estadísticos de las cartas de control, sino que también debe tenerse una buena comprensión del proceso.

El Western Electric Handbook sugiere un conjunto de reglas de decisión para la detección de patrones no aleatorios en cartas de control. De manera específica, las reglas Western Electric concluyen que el proceso está fuera de control cuando

1. Un punto cae más allá de los límites de control 3-sigma.
2. Dos de tres puntos consecutivos caen más allá de un límite 2-sigma.
3. Cuatro de cinco puntos consecutivos están a una distancia de 1-sigma o mayor de la línea central.
4. Ocho puntos consecutivos de la gráfica del mismo lado de la línea central.

Estas reglas se aplican a un lado de la línea central a la vez. Esto es, un punto que aparece encima del límite superior 2-sigma seguido por otro que se ubica debajo del límite inferior 2-sigma, no constituyen un indicador de alarma de que las cosas están fuera de control. En ocasiones, estos límites reciben el nombre de límites de advertencia. Los autores han encontrado que estas reglas son muy eficaces en la práctica en cuanto a mejorar la sensibilidad de las cartas de control.

$$\sigma_x = \sigma / n^{1/2}$$

donde:

- σ_x : desviación estándar del promedio de la muestra x (sigma)
- σ : desviación estándar
- n : tamaño de muestras

CAPITULO V: PROCEDIMIENTO PARA CONTROLAR LA CONFORMIDAD DE LOS EQUIPOS DE MEDICION

5.1 OBJETIVO

Establecer el procedimiento para controlar la Conformidad de los Equipos de Medición utilizados en los diferentes métodos de ensayo que realiza EL LABORATORIO, de acuerdo a Normas Internacionales.

5.2 DESCRIPCION

5.2.1 Equipos de Medición y Ensayo:

Los Equipos de Medición y Ensayo considerados críticos para demostrar la conformidad de los ensayos realizados y la frecuencia de calibración y/o verificación de estos, cuya selección se basa en las recomendaciones de las Normas ASTM. (En la Norma ASTM D-2163, se menciona las características del Cromatógrafo de Gases).

5.2.2 Identificación de los Equipos:

Los equipos, cuando sea posible, están codificados de acuerdo a los últimos números del procedimiento ASTM al que pertenece, la primera letra del equipo y el número correlativo correspondiente. Cada elemento del equipo utilizado para el ensayo que sea significativo para el resultado, debe identificarse, cuando sea práctico, en forma única.

5.2.3 Registros de los Equipos:

Cada equipo considerado como crítico cuenta con un registro detallado. El equipo utilizado para el ensayo debe ser capaz de alcanzar la exactitud requerida y cumplir con las especificaciones pertinentes a los ensayos involucrados. Deben establecerse programas de calibración para las magnitudes o valores claves de los instrumentos cuando estas propiedades tengan un efecto significativo sobre los resultados. Deben mantenerse registros de cada elemento del equipo que sean significativos para los ensayos realizados.

5.2.4 Calibración de los Instrumentos y Equipos:

- i. La calibración de los equipos es realizada por entidades de calibración externas a la empresa, que utilicen patrones trazables a nivel internacional, o nacionales reconocidos (como por ejemplo: INDECOPI, Calibraciones S.A., Etalon S.A., entre otros).
- ii. Se solicita un certificado de calibración por equipo, o instrumento una vez concluida la calibración y se archiva junto con el registro correspondiente.
- iii. Cuando ingresa equipo nuevo al laboratorio, si éste no tiene certificado de calibración debe ser calibrado o verificado contra patrones de trabajo antes de su uso, con el fin de establecer si cumple con los requisitos establecidos por el procedimiento de ensayo correspondiente.

5.3 CRITERIO DE ACEPTACION

Para evaluar la capacidad del equipo, se compara el resultado obtenido en la calibración con el criterio establecido en la Norma ASTM, o procedimiento correspondiente. Si se encuentra dentro de la tolerancia establecida, el equipo se sigue utilizando normalmente, en caso contrario, se le realiza una verificación interna. Si se comprueba que no cumple con el criterio de aceptación se le da de baja, en caso contrario, se vuelve a enviar a calibrar.

5.4 ACCIONES A TOMAR EN CASO DE PRESENTARSE DUDA EN EL FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO:

5.4.1 En caso se presente alguna duda sobre el correcto funcionamiento del equipo, se ejecuta la revisión y/o calibración y/o verificación adelantada del mismo. El equipo se retira de servicio para enviarlo a calibrar o verificar y es reemplazado con otro calibrado o verificado; de no ser así, se marca con una tarjeta roja que diga "Fuera de Servicio", hasta que se le realice la comprobación, o calibración.

5.4.2 Si los resultados no son satisfactorios, se procede a reparar y calibrar o verificar el instrumento, o dar de baja si el instrumento ya no puede cumplir con los requisitos de la Norma ASTM.

CAPITULO VI: DETERMINACION DE LA CONFORMIDAD CON SPECIFICACIONES

6.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades de los productos de petróleo comercial se miden a través de métodos de ensayo estándar a fin de verificar su conformidad con las especificaciones. Con dos o más mediciones de la misma propiedad en una muestra específica, con cualquier método de ensayo dado, no se obtiene, por lo general, precisamente el mismo resultado. Por lo tanto, se incluye por lo general en los métodos de ensayo un párrafo sobre la precisión de resultados. Esta precisión es una expresión de la confiabilidad del valor de la propiedad medida.

Muchas de las dificultades que surgen en la interpretación de las especificaciones se deben a la imprecisión de los ensayos. Debido a esto, nunca se podrá determinar con exactitud el valor verdadero de una propiedad; si es necesario deducir de los valores medidos el rango dentro del cual se encuentra el “valor verdadero”. El propósito principal de este trabajo es el indicar como esta imprecisión en el ensayo deberá ser interpretada en relación a los valores de las especificaciones.

6.2 ALCANCE

6.2.1 Esta Práctica ofrece una guía con la cual ambas partes, generalmente un proveedor y el solicitante, pueden comparar y combinar de manera independiente los resultados obtenidos en el ensayo en situaciones de disputa sobre la calidad del producto.

6.2.2 Esta Práctica define una técnica para la comparación del valor asignada a una prueba de ensayo con una especificación límite.

6.2.3 Esta Práctica aplica sólo a los métodos de ensayo que especifiquen que los valores de Repetibilidad y reproducibilidad están conformes.

6.3 DOCUMENTO DE REFERENCIA

Prácticas ASTM:

D-3244 Aplicación de datos de ensayo para la determinación de la conformidad con Especificaciones

6.4 APLICACIÓN DE DATOS DE PRECISIÓN A LOS MÉTODOS DE ENSAYO

6.4.1 SIGNIFICADO DE REPETIBILIDAD

6.4.1.1 ACEPTACIÓN DE RESULTADOS, el operador podrá reportar el promedio de los dos resultados como aplicables a la muestra ensayada, sólo cuando estos dos resultados se obtengan bajo condiciones de Repetibilidad y la diferencia sea igual o menor a la Repetibilidad del método.

6.4.1.2 RECHAZO DEL RESULTADO, los dos resultados deben ser rechazados, cuando la diferencia entre los dos resultados excede la Repetibilidad del método. Inmediatamente obtenga dos resultados adicionales bajo condiciones de repetibilidad. Si la diferencia entre estos dos resultados es igual o menor a la repetibilidad del método, el operador deberá reportar el promedio de los dos como aplicables a la muestra ensayada. Sin embargo, si la diferencia obtenida excede nuevamente la repetibilidad, rechace los resultados y revise la aplicación del método.

6.4.2 SIGNIFICADO DE REPRODUCIBILIDAD

6.4.2.1 ACEPTACIÓN DE RESULTADOS, cuando se obtienen resultados de dos laboratorios diferentes (Nota 01) y la diferencia entre estos es igual o menor a la reproducibilidad del método, ambos resultados deberán ser considerados como aceptables. El valor asignado a la muestra deberá ser promedio de los dos resultados.

Nota 01: Cuando se ejecuta la comparación de la reproducibilidad entre los resultados de ensayo de dos laboratorios, se asume que ésta deberá hacerse con esos únicos resultados, si cada uno de los laboratorios ha dado más de un resultado.

6.4.2.2 RECHAZO DE RESULTADOS, cuando los resultados de los dos laboratorios difieran excediendo la reproducibilidad del método, rechace ambos resultados debiendo, cada laboratorio, repetir el ensayo usando la contramuestra. Si la nueva diferencia es igual o menor a la reproducibilidad, ambos resultados deben ser considerados aceptables y reporte su promedio. Sin embargo, si la diferencia entre estos resultados sigue siendo mayor que la reproducibilidad, rechace los resultados y revise la aplicación del método en cada laboratorio.

6.4.3 ENSAYO MULTIPLE

Si es más de un número de resultados obtenido de cada uno de los laboratorios, la diferencia permitida para los promedios de cada laboratorio se calcula mediante:

$$R = \sqrt{\left[R^2 - r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2} \right) \right]}$$

donde:

R	=	Reproducibilidad del método
r	=	Repetibilidad del método
n ₁	=	Número de resultados del primer laboratorio, y
n ₂	=	Número de resultados del segundo laboratorio

6.4.4 LABORATORIO DIRIMENTE

En caso que se requiera la participación de un tercero o laboratorio dirimente para realizar la prueba usará porción de las muestras descritas en el punto 6.4.2.2, en este caso multiplique la reproducibilidad (R) por 1,2 (para convertir el rango de dos laboratorios en un rango para tres laboratorios) y compare este valor con la diferencia entre los otros dos resultados para ver su aceptabilidad. Si el resultado es aceptable, el valor del ensayo asignado a la muestra es el promedio de los tres resultados.

6.4.5 APLICACIÓN DE LOS DATOS DE PRECISION A LAS ESPECIFICACIONES

Una especificación fija un límite al valor verdadero de una propiedad dada. Sin embargo, en la práctica, este valor verdadero puede nunca ser establecido una exactitud. La propiedad es medida en el laboratorio aplicando un método de ensayo estándar, cuyos resultados pueden mostrar cierta dispersión como lo definen los límites de repetibilidad y de reproducibilidad. Por lo tanto, siempre existe, incertidumbre respecto al valor verdadero de la propiedad ensayada.

Aunque el valor verdadero nunca se conoce con exactitud, la probabilidad de obtener algún resultado específico, relativo al valor verdadero, puede calcularse si se conoce la función de distribución de probabilidad para el método de ensayo.

Debido a las características del producto o al uso final de éste, o a ambas situaciones, algunas especificaciones requieren que el cliente tenga un alto grado de seguridad que el producto en ese momento cumple o excede el nivel de calidad indicado por el valor

de la especificación. Para propósitos de esta Práctica a estas especificaciones se les llama especificaciones críticas.

Las especificaciones que solo requieran que la calidad del producto no sea sustancialmente más pobre que las indicadas por el nivel de la especificación, para propósito de esta práctica son llamadas especificaciones no-críticas.

6.5 MUESTREO

El muestreo debe ser ejecutado de acuerdo a los procedimientos de muestreo estándar para productos derivados de petróleo (ASTM D-4057 y ASTM D-4177).

Extraiga una muestra suficiente que permita cumplir con todas las determinaciones requeridas. Divida la muestra en tres muestras secundarias: una muestra deberá ser suficiente de manera que permita subdividirla adicionalmente en tres porciones en caso que sea necesario un ensayo adicional.

CAPITULO VII : APLICACIÓN DEL ASEGURAMIENTO DE CALIDAD EN CROMATOGRAFÍA DE GASES DE GLP APLICANDO EL CROMATOGRAFO AGILENT 6850 SERIES

7.1 INTRODUCCION

La metodología que se utilizara para el aseguramiento de calidad en la Cromatografía de Gases, tiene como principio fundamental, el control periódico del Cromatógrafo de Gases, utilizando un patrón y un patrón secundario.

El objetivo de este trabajo es el control, por medios estadísticos del Cromatógrafo de Gases, de esta forma podemos asegurar los resultados, a partir de los cuales se podrán calcular otras propiedades importantes del producto, que se utilizan en las diferentes operaciones.

7.2 METODOLOGIA

Para poder controlar el comportamiento del Cromatógrafo de Gases, se utilizara los criterios de Cartas de Control (descritos en los items 4.20, 4.21 y 4.22).

Se utiliza el Patrón cada 06 meses o en caso de dirimencia, por su elevado costo.

Se recomienda el uso de un Patrón Secundario cada 02 meses (de acuerdo al Sistema de Calidad del Laboratorio), este control se realiza con mayor frecuencia por su bajo costo y de esta manera podemos estar seguros de los resultados. La obtención de un Patrón Secundario, se dará analizando una muestra de GLP, posterior a la Calibración del Equipo con un Patrón en Cromatógrafo de Gases (AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM), esta composición se guardará para ser utilizada en el periodo establecido por el Laboratorio.

7.3 EQUIPOS Y REACTIVOS

7.3.1 DATOS DEL CROMATOGRAFO DE GASES

EQUIPO	CROMATOGRAFO DE GASES
MODELO	AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM
SERIE	N10149
MARCA	AGILENT TECHNOLOGIES INC.

7.3.2 DATOS DEL PATRON

PATRON	REFINERY GAS TEST SAMPLE
CODIGO DE PATRON	HP P/N 5080-8755
MARCA	HEWLETT PACKARD

7.3.3 COMPOSICION DEL PATRON

COMPONENTES	% MOLAR
HIDRÓGENO	15%
PROPANO	10%
PROPILENO	10%
ISO-BUTANO	10%
ISO-PENTANO	2%
NITROGENO	1%
METANO	5%
N-BUTANO	5%
1-BUTENO	5%
TRANS-2-BUTENO	10%
CIS-2-BUTENO	5%
MONOXIDO DE CARBONO	5%
DIÓXIDO DE CARBONO	5%
ISOBUTILENO	2%
ETANO	10%

7.3.4 COMPOSICION DEL PATRON SECUNDARIO (MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO)

COMPONENTES	% MOLAR
METANO	0.000
ETANO	0.050
PROPANO	11.803
PROPILENO	30.601
ISO-BUTANO	22.935
N-BUTANO	7.646
TRANS-2-BUTENO	7.309
1-BUTENO	7.219
ISO-BUTILENO	7.144
CIS-2-BUTENO	5.229
ISO-PENTANO	0.064
N-PENTANO	0.000

7.4 RESULTADOS ANALÍTICOS

Se aprecia en las Tablas 01 al 04 y Gráficos 01 al 04, el resumen de los análisis con el Patrón Secundario, efectuado entre los días 15 al 17 de Junio del 2004.

El Patrón Secundario se guarda en un recipiente de muestreo, de acuerdo a la norma ASTM D-3700 (Práctica para Muestras con contenido de Fluido de Hidrocarburo usando un Cilindro Pistón Flotante), esto con el fin de mantener la muestra en estado líquido y de esta manera evitar la pérdida de componentes livianos y así evitar la variación de la composición del GLP.

(Las Tablas con los resultados se puede apreciar, más adelante).

7.5 TRATAMIENTO Y ANALISIS DE DATOS

Se utilizaron los criterios de la Carta de Control de Shewhart, se analizo el Patrón Secundario en el Cromatógrafo de Gases (AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM) se observa que cumplen los criterios de estabilidad detallados en las definiciones de Carta de Control, por último se puede decir que el proceso es estable o bajo control estadístico, porque tiene solo variaciones del tipo aleatorias.

(Las Tablas con los resultados se puede apreciar, más adelante).

7.6 INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

La interpretación es igual para los casos de Propano, Propeno, Butanos y Butenos.

CASO: PROPANO

Los resultados se observan en la Tabla 01 y Gráfico 01.

El valor promedio de % molar es 11.803 y el rango de los Límites de Control esta determinado entre 11.803 y 11.804.

Para la construcción de la Carta de Control de Shewhart, se determina el eje de las ordenadas en el cual se gráfica el % molar y el eje de las abscisas en el cual se gráfica el número de pruebas a lo largo de un tiempo determinado, para evaluar el comportamiento del equipo.

De acuerdo al Western Electric Handbook sugiere un conjunto de reglas de decisión para la detección de patrones no aleatorios en cartas de control.

En el caso del Propano cumple las reglas Western Electric concluyen que el proceso es estable (las reglas determinadas en el items 4.22).

Se puede observa que el rango de los resultados es pequeño, por lo que los valores de $\sigma \times$, $2 \sigma \times$ y $3 \sigma \times$ son iguales (Límites de Control), de acuerdo a los resultados si cumplen con las reglas de Western Electric.

Se puede decir que el proceso es estable o bajo control estadístico, porque tiene solo variaciones del tipo aleatorias.

CROMATOGRAFIA DE GASES (PROPANO)
(TABLA 01)

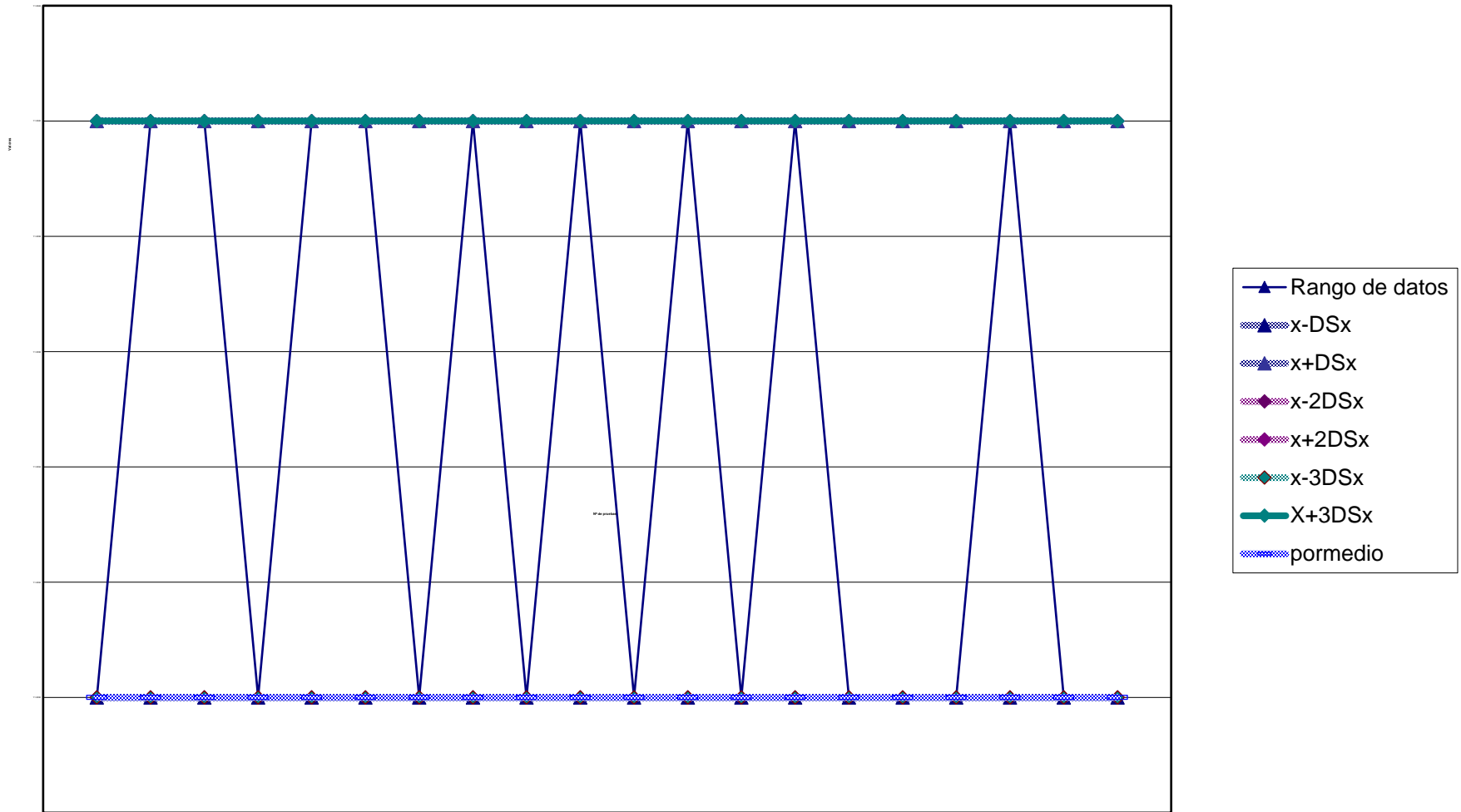
Nº de Pruebas	% Molar	X	X - DSx	X+DSx	X-2DSx	X+2DSx	X-3DSx	X+3DSx
1	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
2	11.804	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
3	11.804	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
4	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
5	11.804	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
6	11.804	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
7	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
8	11.804	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
9	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
10	11.804	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
11	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
12	11.804	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
13	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
14	11.804	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
15	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
16	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
17	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
18	11.804	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
19	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
20	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804

X=	11.803
DS =	0.001
DSx	0.0001
2DSx	0.0002
3DSx	0.0003
DATOS	
X + DSx	11.804
X + 2DSx	11.804
X + 3DSx	11.804
X - DSx	11.803
X - 2DSx	11.803
X - 3DSx	11.803

NOTA Y OBSERVACIONES:

1. Los Analisis fueron realizados por el Bach. Sandro J. López Collantes.
2. Se utilizó el Patrón Secundario de Trabajo.
3. Abreviaturas:
 - X = % molar promedio
 - DS = Desviación Estándar
 - DSx = Desviación Estándar del promedio de la muestra.

PROPANO (GRAFICO 01)



CROMATOGRAFIA DE GASES (PROPENO)
(TABLA 02)

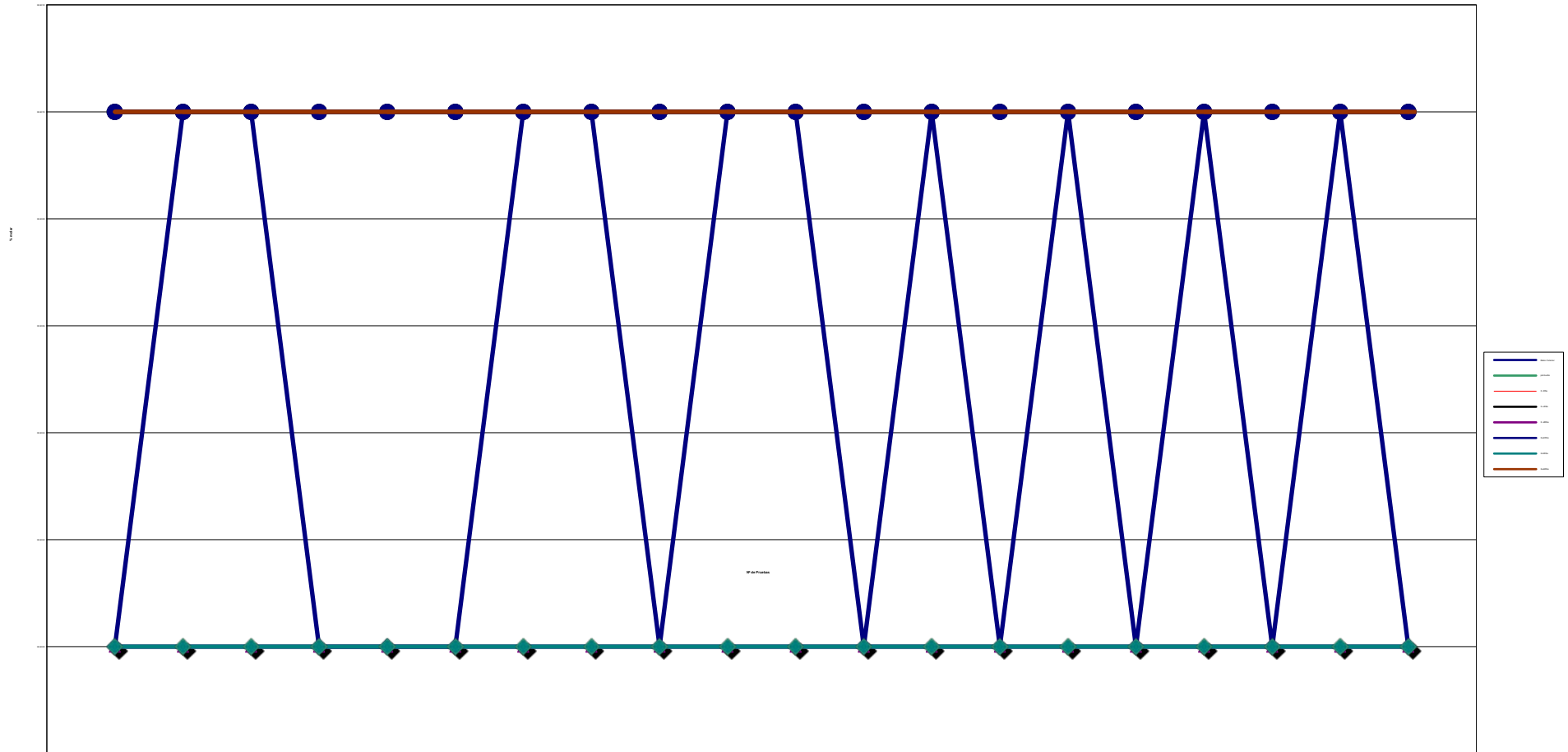
Nº de Pruebas	% Molar	X	X - DSx	X+DSx	X-2DSx	X+2DSx	X-3DSx	X+3DSx
1	30.600	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
2	30.601	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
3	30.601	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
4	30.600	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
5	30.600	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
6	30.600	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
7	30.601	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
8	30.601	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
9	30.600	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
10	30.601	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
11	30.601	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
12	30.600	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
13	30.601	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
14	30.600	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
15	30.601	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
16	30.600	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
17	30.601	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
18	30.600	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
19	30.601	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601
20	30.600	30.601	30.601	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601

X=	30.601
DS =	0.001
DSx	0.0001
2DSx	0.0002
3DSx	0.0003
DATOS	
X + DSx	30.601
X + 2DSx	30.601
X + 3DSx	30.601
X - DSx	30.600
X - 2DSx	30.600
X - 3DSx	30.600

NOTA Y OBSERVACIONES:

1. Los Analisis fueron realizados por el Bach. Sandro J. López Collantes.
2. Se utilizó el Patrón Secundario de Trabajo.
3. Abreviaturas:
 - X = % molar promedio
 - DS = Desviación Estándar
 - DSx = Desviación Estándar del promedio de la muestra.

PROPENO (GRAFICO 02)



CROMATOGRAFIA DE GASES (BUTANOS)
(TABLA 03)

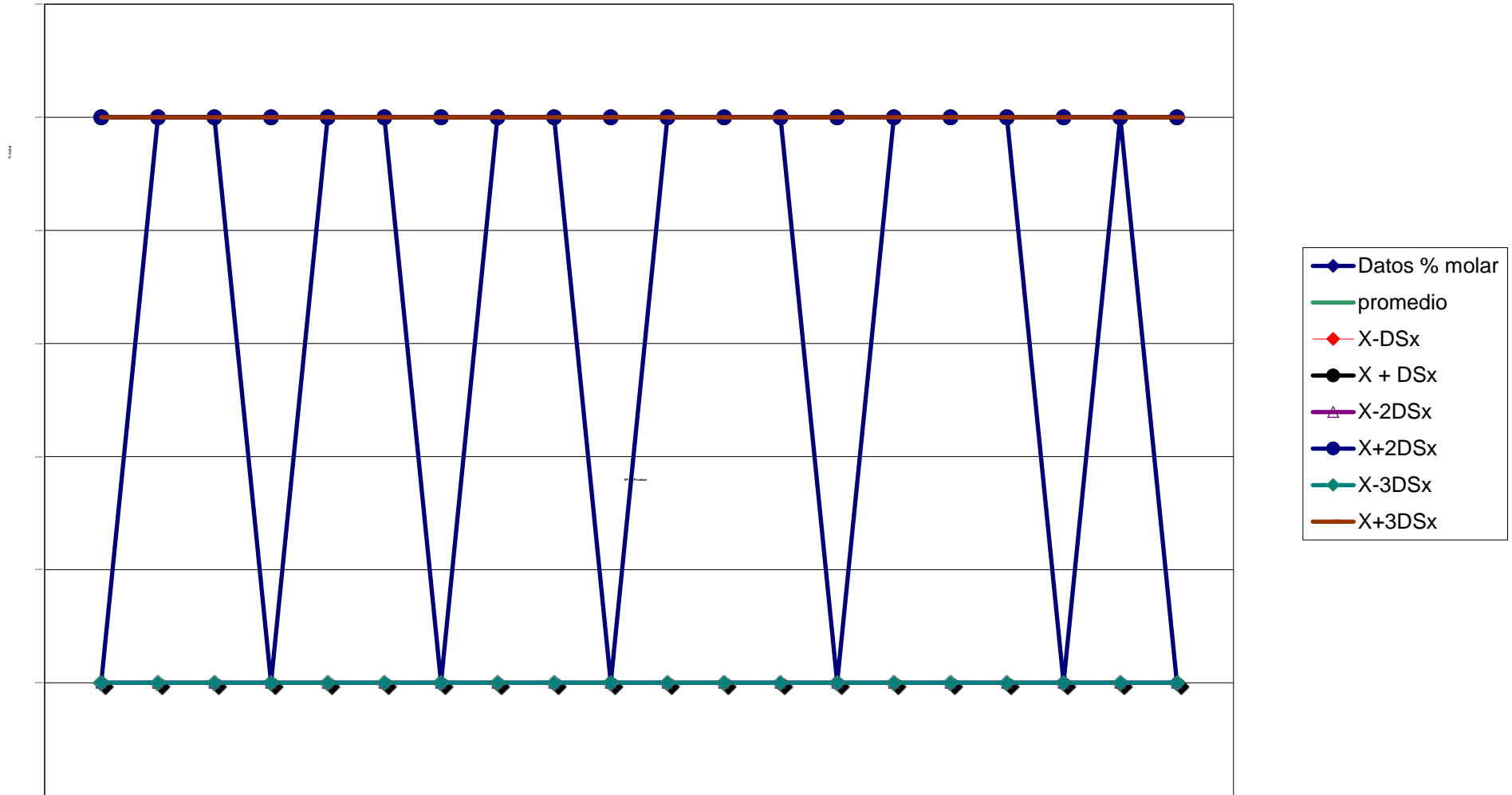
Nº de Pruebas	% Molar	X	X - DSx	X+DSx	X-2DSx	X+2DSx	X-3DSx	X+3DSx
1	30.580	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
2	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
3	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
4	30.580	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
5	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
6	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
7	30.580	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
8	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
9	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
10	30.580	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
11	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
12	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
13	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
14	30.580	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
15	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
16	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
17	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
18	30.580	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
19	30.581	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581
20	30.580	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580	30.581

X=	30.581
DS =	0.000
DSx	0.0001
2DSx	0.0002
3DSx	0.0003
DATOS	
X + DSx	30.581
X + 2DSx	30.581
X + 3DSx	30.581
X - DSx	30.581
X - 2DSx	30.580
X - 3DSx	30.580

NOTA Y OBSERVACIONES:

1. Los Analisis fueron realizados por el Bach. Sandro J. López Collantes.
2. Se utilizó el Patrón Secundario de Trabajo.
3. Abreviaturas:
 - X = % molar promedio
 - DS = Desviación Estándar
 - DSx = Desviación Estándar del promedio de la muestra.

BUTANOS (GRAFICO 03)



**CROMATOGRAFIA DE GASES (BUTENOS)
(TABLA 04)**

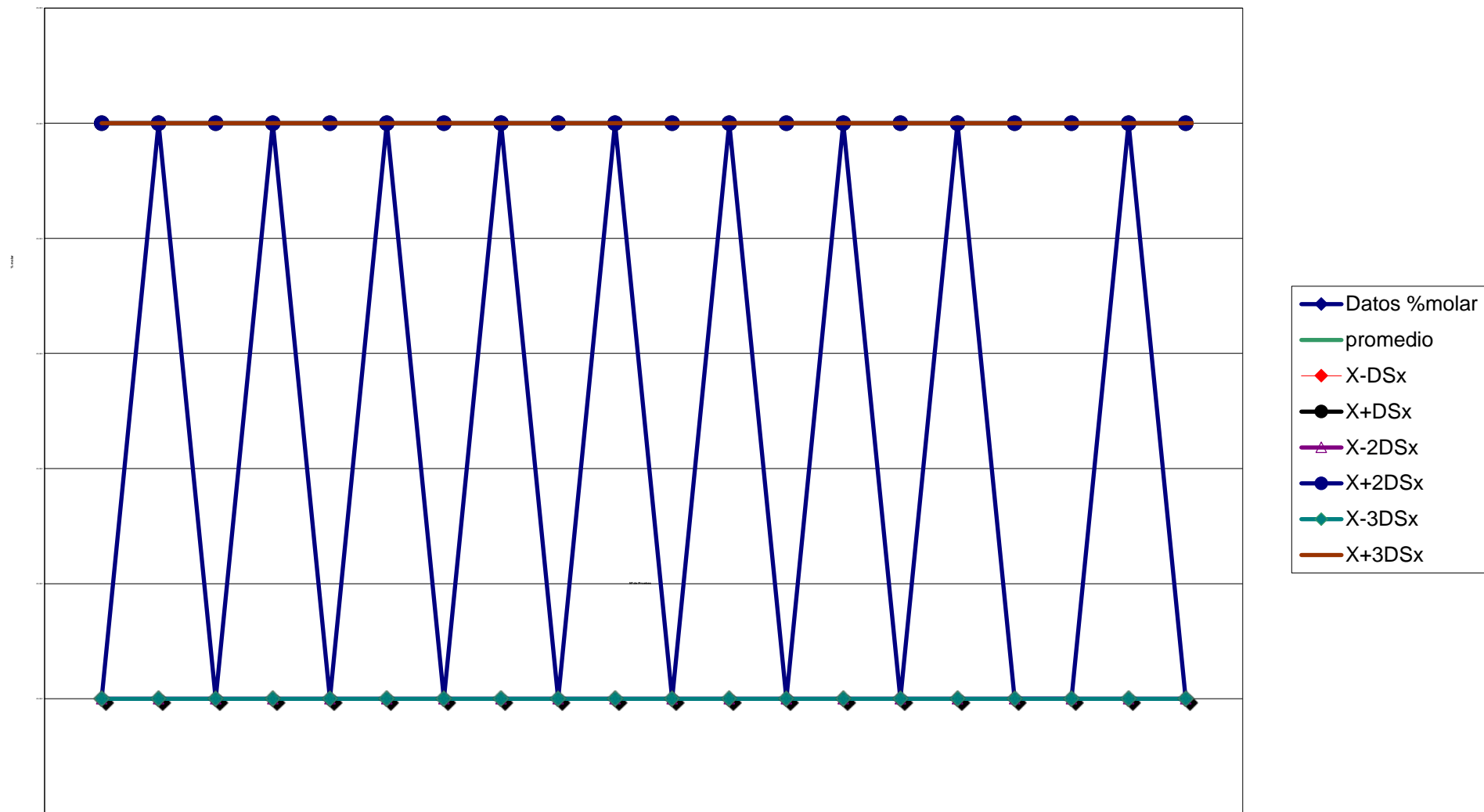
Nº de Pruebas	% Molar	X	X - DSx	X+DSx	X-2DSx	X+2DSx	X-3DSx	X+3DSx
1	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
2	26.903	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
3	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
4	26.903	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
5	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
6	26.903	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
7	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
8	26.903	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
9	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
10	26.903	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
11	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
12	26.903	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
13	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
14	26.903	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
15	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
16	26.903	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
17	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
18	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
19	26.903	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
20	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903

X=	26.902
DS =	0.001
DSx	0.0001
2DSx	0.0002
3DSx	0.0003
DATOS	
X + DSx	26.903
X + 2DSx	26.903
X + 3DSx	26.903
X - DSx	26.902
X - 2DSx	26.902
X - 3DSx	26.902

NOTA Y OBSERVACIONES:

1. Los Analisis fueron realizados por el Bach. Sandro J. López Collantes.
2. Se utilizó el Patrón Secundario de Trabajo.
3. Abreviaturas:
X = % molar promedio
DS = Desviación Estándar
DSx = Desviación Estándar del promedio de la muestra.

BUTENOS (GRAFICO 04)



CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

1. Los diferentes procedimientos que se utilizan para asegurar la calidad en los resultados de la Cromatografía de Gases, son parte de un Sistema de Calidad implementado en un laboratorio y que se respalda en una norma internacional.
2. Los criterios utilizados para asegurar la calidad en los resultados de la Cromatografía de Gases, están dados en el uso de la Carta de Control de Shewhart y podemos concluir que al analizar el Patrón Secundario en el Cromatógrafo de Gases (AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM) se observa que cumplen los criterios de estabilidad detallados en las definiciones de Carta de Control, por último se puede decir que el proceso es estable o bajo control estadístico, porque tiene solo variaciones del tipo aleatorias.
3. La calibración de un cromatógrafo de gases, se realiza de acuerdo al uso del equipo y utilizando los diversos procedimientos que están descritos en el trabajo, es decir, capacitación acciones a seguir en caso de duda, etc.
4. Otros factores que afectan la determinación de la Cromatografía de Gases, tienen que ver con las operaciones que se realizan, es decir, la toma de muestra, esta debe estar respaldada por una norma (ASTM D-1265), la cual nos permita obtener una muestra representativa, que pueda asegurarnos unos resultados óptimos.

ANEXO 1

ASTM D-2163 ANALISIS DE GASES LICUADOS DE PETROLEO (GLP) Y CONCENTRADOS DE PROPENO POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

1. RESUMEN DE MÉTODO DE LA PRUEBA

Los componentes en una muestra de GLP son separados físicamente por la Cromatografía de Gases y comparados con los componentes correspondientes separados bajo condiciones idénticas de operatividad de una mezcla estándar referencial de composición conocida o del uso de hidrocarburos puros. El cromatograma de la muestra es interpretado comparando las alturas de los picos o las áreas de los mismos con aquellos obtenidos de la mezcla estándar referencial de hidrocarburos puros.

2. IMPORTANCIA Y USO

La distribución de los componentes del Gas Licuado de Petróleo y de los concentrados de propeno es normalmente requerida como un análisis de especificación para la venta final de este combustible. Su amplio uso como combustible requiere datos precisos que aseguren la calidad uniforme de la reacción deseada de los productos.

Los datos de distribución de los componentes de los Gases Licuados de Petróleo y del propeno concentrado pueden ser usados para calcular las propiedades físicas como la Densidad Relativa, Presión de Vapor y Octano Motor. Es importante que los datos sean precisos.

3. ESTÁNDARES DE CALIBRACIÓN

Los componentes puros o mezclas de estándares de calibración pueden ser usados para la calibración. Si se usan componentes puros, los volúmenes son idénticos de cada componente, son inyectados en el cromatógrafo y los factores son válidos para un instrumento determinado y las condiciones de operatividad deben ser determinadas periódicamente. Si se usan componentes puros para calibrar el equipo, el cálculo debe ser hecho en moles por ciento y convertido a volumen líquido por ciento.

La concentración de cada componente en las mezclas de calibrado estándar debe ser conocida hasta un 0.1%. La concentración del componente más abundante en la mezcla de calibración no debe diferir de la del componente en la mezcla a ser analizado en más de un 10% si es que se usa el método de la altura del pico para calcular. En concentrados de propeno las mezclas de calibración estándar no deben diferir de aquella muestra a ser analizada en más de un 5%. Los rangos de composición típicos para calibración.

4. CÁLCULO

4.1 MÉTODO DE LA ALTURA DE LOS PICOS: Medir la altura del pico de cada componente y ajustar el valor a la atenuación del mismo componente en la mezcla referencial estándar. Calcular el porcentaje por moles o por el volumen líquido de cada componente de la manera siguiente:

$$\text{Concentración, volumen líquido o mol por ciento} = (P_s / P_o)^3 * S(1)$$

donde:

P_s = Altura del pico del componente en la muestra,

P_o = Altura del pico del componente en la mezcla referencial estándar, y

S = Porcentaje de moles o volumen líquido del componente en la mezcla referencial estándar.

4.2 MÉTODO DEL ÁREA: Medir el área de cada componente multiplicando la altura del pico por el ancho que tiene a la mitad de la altura. El ancho debe ser medido con la lupa (Nota 02). Ajustar el área a la atenuación del mismo componente en la mezcla de referencia estándar.

NOTA 2: El uso de planímetros o integradores es permisible con tal de que su repetibilidad se haya establecido en la repetibilidad resultante y no afecte la repetibilidad adversamente y la reproducibilidad esté limitada por el método.

Calcular el porcentaje por moles o volumen líquido de la manera siguiente:

$$\text{Concentración, volumen líquido o moles por ciento} = (A_s / A_o) * S \quad (2)$$

donde:

A_s = Área del componente en la muestra,

A_o = Área del compuesto en la mezcla de referencia estándar, y

S = Porcentaje por moles o por volumen líquido del componente en la mezcla referencial estándar.

Si componentes puros son usados para el calibrado, calcular la composición de la siguiente manera:

$$\text{Concentración, Moles por ciento} = A_s / A_p \quad (3)$$

donde:

A_s = Área del componente en la muestra, mm^2 , y

A_p = Sensibilidad de área de componente, el mm^2 por porcentaje.

Totalizar los resultados y normalizar al 100%.

Normalización - Normalizar los porcentajes de los moles o del volumen líquido obtenidos, multiplicando cada valor por 100 y dividiéndolo por la suma de los valores originales. Esta suma no debe diferir del 100% en más de 2.0%.

5. PRECISIÓN Y VIABILIDAD

Los datos de la (tabla 05) y la (figura 07) deben ser usados para juzgar la aceptabilidad de los resultados (95% de confiabilidad) en muestras que contienen menos del 50% de propeno. Los datos en la tabla 06 deben ser usados para juzgar la aceptabilidad de los resultados en muestras conteniendo más del 50% de propeno.

REPETIBILIDAD: La diferencia entre los sucesivos resultados de las pruebas, obtenidos por el mismo operador con los mismos aparatos, bajo condiciones operativas constantes en pruebas de materiales idénticos podría exceder los valores de la tabla 05 ó figura 07 y tabla 06, sólo en 1 caso de 20.

REPRODUCIBILIDAD: La diferencia entre dos resultados independientes obtenidos por operadores diferentes en diferentes laboratorios con el mismo material, de manera normal y operación correcta podría exceder los valores de la tabla 05 ó figura 07 y tabla 06, sólo en 1 caso de 20.

VIABILIDAD: Ya que no hay material referencial aceptable para determinar la viabilidad para el procedimiento, en esta prueba, no hay nada establecido.

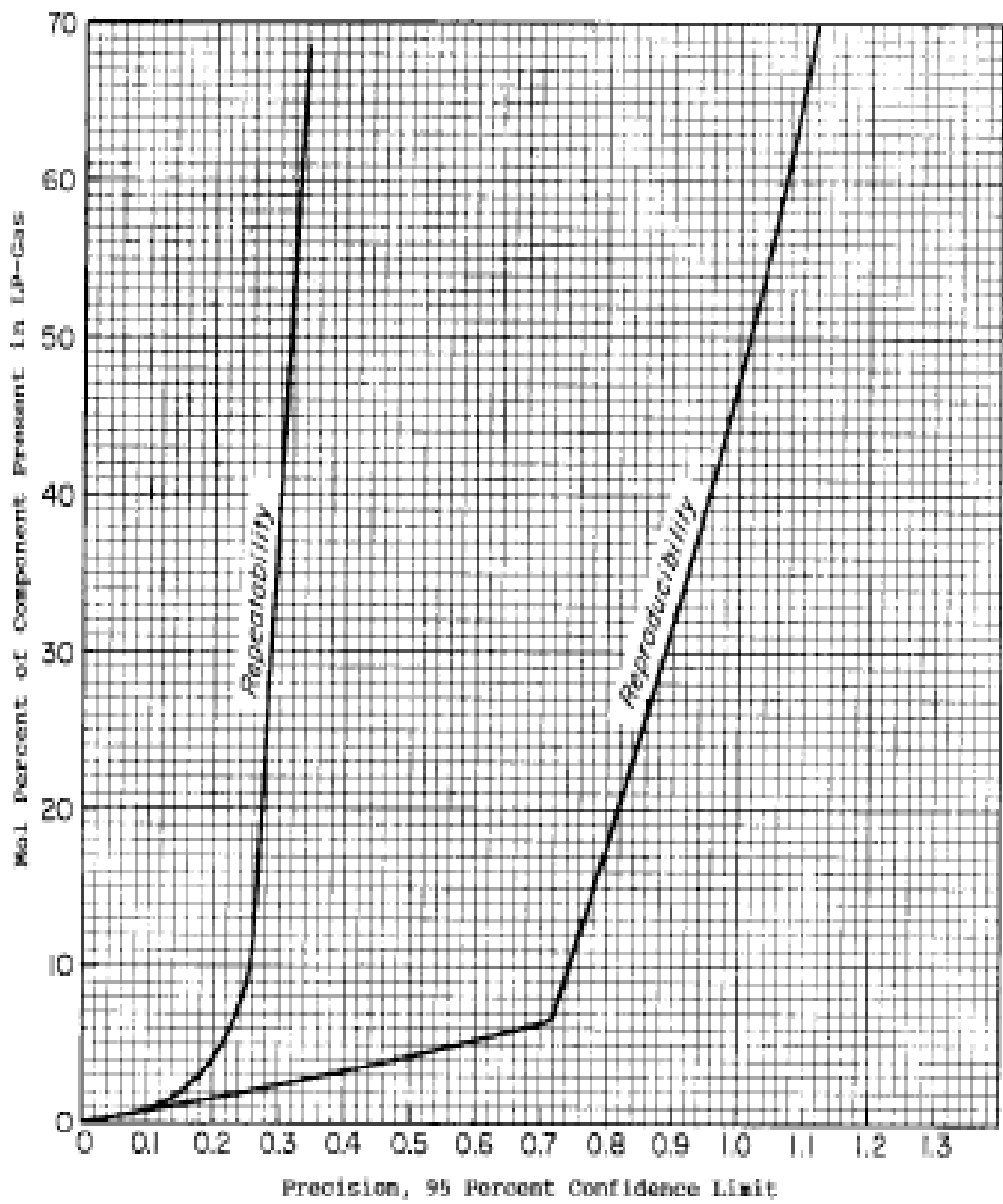


FIGURA 07 – CURVAS DE PRECISION

**TABLA 05.
DATOS DE PRECISION PARA GLP QUE CONTIENEN MENOS DE
50% DE PROPENO**

RANGO DE CONCENTRACIÓN DE COMPONENTES, %MOL	REPETIBILIDAD	REPRODUCIBILIDAD
0-70 ALREDEDOR 70	FIGURA 07 0.2	FIGURA 07 1% APROX

**TABLA 06.
DATOS DE PRECISION DE CONCENTRADOS DE PROPENO**

COMPONENTE	CONCENTRACIÓN,%MOL	REPETIBILIDAD	REPRODUCIBILIDAD
ETANO	0.0 a 0.1	0.02	0.04
	0.2	0.05	0.06
PROPENO	70 a 77	0.38	1.5
	93 a 95	0.34	1.0
PROPANO	5 a 7	0.33	1.0
	22 a 29	1.0	1.7
BUTANOS	0.0 a 0.1	0.04	0.08
	0.5	0.04	0.2
	0.6	0.1	0.3
	1	0.1	0.5
BUTENOS	0.2	0.07	0.2

ANEXO 2 CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL GLP

1. DEFINICIONES

- 1.1 **GAS LICUADO:** En términos generales, es la forma líquida de un material el cual, a temperatura ambiente y presión atmosférica, es un gas.
- 1.2 **GAS LICUADO DE PETRÓLEO (GLP):** Es una mezcla de hidrocarburos livianos, principalmente Propano (C3) y Butano (C4), obtenido del procesamiento del gas natural y/o de la refinación del petróleo crudo.

2. TIPOS DE GLP

PROPANO COMERCIAL ----- ALTA VOLATILIDAD
BUTANO COMERCIAL ----- BAJA VOLATILIDAD
MEZCLAS PB COMERCIALES ----- VOLATILIDAD INTERMEDIA
PROPANO PARA USOS ESPECIALES

NOTAS:

1. El butano comercial se compone básicamente de n-butano e iso-butano.
2. El GLP comercial puede contener pequeñas porciones de otros hidrocarburos livianos (etano, propileno, pentanos).

3. CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE

La principal diferencia entre los productos líquidos de petróleo normales y los gases licuados es que estos últimos son almacenados, transportados y medidos en condiciones de dos fases: líquido y vapor.

Desde el punto de vista de los costos, es más viable almacenar y transportar el GLP en su punto de ebullición, ya que esto elimina la necesidad de tanques presurizados. Sin embargo, a menores puntos de ebullición de los gases líquidos, mayores serán los problemas para proveer de materiales apropiados para contener el líquido a tan bajas temperaturas, por tanto, los sistemas presurizados son de uso general, de acuerdo al producto almacenado.

En la práctica, la medición, manejo, almacenamiento y transporte de gases licuados puede ser considerado en cuatro grupos principales:

1. Gases licuados almacenados a temperaturas sobre 0°C y presiones entre 0 y 15 kgf/cm² (estanques presurizados).
2. Gases licuados almacenados entre 0 y -50°C y presiones entre 0 y 5kgf/cm² (estanques semirefrigerados / semipresuarizados).
3. Gases licuados almacenados a cerca de -100°C y presión atmosférica (tanques refrigerados).
4. Gas Natural almacenado a temperaturas menores a -100°C y 1kgf/cm² (tanques de GNL).

4. PARÁMETROS DE CALIDAD

Los criterios de calidad de los gases licuados de petróleo están basados en las características que el producto debe reunir con el fin de cumplir adecuadamente con el uso final esperado.

- 4.1** Desde luego, la composición porcentual obtenida por medio de técnicas cromatográficas (ASTM D-2163), es una fuente importante de información. Por una parte, permite conocer el contenido de los componentes principales en la mezcla, así como la presencia de olefinas y diolefinas, las cuales producen una llama amarilla y humo cuando se queman. Por otra parte, a partir del análisis cromatográfico se pueden calcular otras propiedades del producto, tales como el Número de Octano y la Densidad relativa (ASTM D-2598).
- 4.2** En la mayoría de los casos, el gas licuado será almacenado y transportado como un líquido y usado como un gas. En orden a manejar el producto en condiciones de seguridad, la presión de Vapor debe ser conocida (ASTM D-1267). También puede ser considerado como una medida semicuantitativa de la cantidad de materiales más volátiles presentes en el producto.
- 4.3** Para estar seguro de que el GLP se convertirá de líquido a vapor bajo las condiciones de uso esperadas, es necesario conocer acerca de su volatilidad (ASTM D-1837), expresada en términos de la temperatura a la cual se ha evaporado el 95% del producto. Es una medida de la cantidad de componentes menos volátiles presentes en el producto.
- 4.4** La Densidad Relativa, que por si misma tiene poca significancia, se vuelve importante cuando se relaciona con la presión de vapor y la volatilidad. Este parámetro es de gran importancia en el cumplimiento de los requerimientos de transporte, almacenamiento y transferencia de producto.
- 4.5** Cuando el GLP es vaporizado, es indeseable dejar atrás materiales no volátiles que pueden bloquear cañerías y equipos.

El Test de Materia Residual (ASTM D-2158) es un indicador de los materiales no volátiles presentes en el gas.

- 4.6** Tubos y cañerías de cobre son comúnmente empleados en los sistemas domésticos e industriales de GLP, por lo tanto, el análisis de Corrosión en Lámina de Cobre (ASTM D-1838) es muy importante. Este test detecta la presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual es altamente tóxico.
- 4.7** Como en otros gases combustibles, los productos de la combustión del GLP no deben ser corrosivos. La fuente común de productos de combustión corrosivos del GLP son los compuestos azufrados que éste contiene. El Contenido Total de Azufre (ASTM D-2784) es una medida de la corrosividad de los productos de la combustión del producto.
- 4.8** El Propano vaporiza a temperaturas bastantes menores del punto de congelación del agua. Por lo tanto, es importante conocer que el Contenido de Humedad del Propano (ASTM D-2173) es lo suficientemente bajo como para no causar problemas de congelación en válvulas y cañerías.

GLP – ESPECIFICACIONES PETROPERU S.A.

CARACTERISTICAS	ESPECIFICACIONES		METODO DE ENSAYO
	MIN	MAX	ASTM (a)
VOLATILIDAD			
Temperatura del 95% de evaporado, °C		2,2	D-1837
Presión de Vapor @ 37.8°C, Puig	115	208	D-2598 / D-1267
Gravedad Especifica @ 60/60°F	REPORTAR		D-2598 / D-1657
MATERIA RESIDUAL			
Residuo de Evaporación de 100 ml, ml		0,05	D-2158
Prueba de la Mancha de Aceite	PASA		D-2158
COMPOSICION, %mol			D-2163
Hidrocarburos C2	LIMITADO POR PVR		
Hidrocarburos C3	(b)		
Hidrocarburos C4	LIMITADO POR PVR		
Hidrocarburos C5 y más pesados		1,8	
Hidrocarburos No Saturados	REPORTAR		
CORROSIDAD			
Azufre Total, ppm		140 (c)	D-2784
Corrosión Lamina Cu, 1hr @ 37.8°C,Nº		1	D-1838
CONTAMINANTES			
Agua Libre	NULO		VISUAL (d)
Olor	CARACTERISTICO		
Humedad	NULO		D-2713 (e)

OBSERVACIONES:

- (a) En concordancia con los ensayos del Estándar de Especificaciones para GLP, ASTM D-1835
- (b) El contenido de propano de la mezcla deberá asegurar el cumplimiento de la temperatura del 95% evaporado.
- (c) Cuando se adiciona odorizante al producto, la determinación de azufre se hará después de dicho agregado.
- (d) Observación visual durante la determinación de la Gravedad Especifica (ASTM D-1657).
- (e) Método de Bromuro de Cobalto ó ASTM D-2713 en Puerto de Carga, para GLP importado.

ANEXO 3
RESUMEN DE CROMATOGRAMAS
COPIAS DE CROMATOGRAMAS

En este anexo se aprecia el resumen de los Cromatogramas (Tablas 07 y 08) y las Copias de los mismos.

TABLA 07
RESUMEN DE CROMATOGRAFIA DE GASES

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
COD. DE PRUEBA	SD10012	SD10013	SD10014	SD10015	SD10016	SD10017	SD10018	SD10019	SD10020	SD10021	
FECHA DE ANALISIS	15/06/2004	15/06/2004	15/06/2004	15/06/2004	15/06/2004	15/06/2004	15/06/2004	16/06/2004	16/06/2004	16/06/2004	
%MOL											
C O M P O N E N T E S	ETANO	0.0450	0.0552	0.0384	0.0370	0.0450	0.0512	0.0490	0.0500	0.0422	0.0353
	PROPANO	11.8030	11.8040	11.8040	11.8030	11.8040	11.8040	11.8030	11.8040	11.8030	11.8040
	PROPILENO	30.6000	30.6010	30.6000	30.6000	30.6010	30.6000	30.6010	30.6010	30.6000	30.6010
	ISO-BUTANO	22.9330	22.9330	22.9340	22.9330	22.9330	22.9340	22.9330	22.9325	22.9350	22.9330
	N-BUTANO	7.6470	7.6480	7.6470	7.6470	7.6480	7.6470	7.6470	7.6480	7.6460	7.6470
	TRANS-2-BUTENO	7.3090	7.3090	7.3100	7.3090	7.3100	7.3090	7.3090	7.3100	7.3090	7.3090
	1-BUTENO	7.2200	7.2210	7.2200	7.2200	7.2210	7.2200	7.2190	7.2200	7.2220	7.2200
	ISO-BUTILENO	7.1440	7.1440	7.1450	7.1440	7.1430	7.1440	7.1450	7.1440	7.1420	7.1440
	CIS-2-BUTENO	5.2290	5.2290	5.2270	5.2300	5.2280	5.2300	5.2290	5.2290	5.2290	5.2300
	ISO-PENTANO	0.0700	0.0558	0.0746	0.0770	0.0670	0.0608	0.0650	0.0615	0.0718	0.0767
TOTAL	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	

R E S U M E N	ETANO	0.045	0.055	0.038	0.037	0.045	0.051	0.049	0.050	0.042	0.035
	PROPANO	11.803	11.804	11.804	11.803	11.804	11.804	11.803	11.804	11.803	11.804
	PROPENO	30.600	30.601	30.600	30.600	30.601	30.600	30.601	30.601	30.600	30.601
	BUTANOS	30.580	30.581	30.581	30.580	30.581	30.581	30.580	30.581	30.581	30.580
	BUTENOS	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903
	PENTANOS	0.070	0.056	0.075	0.077	0.067	0.061	0.065	0.062	0.072	0.077

NOTAS:

- 1 . LAS PRUEBAS SE REALIZARON ENTRE LOS DIAS 15 AL 17 DE JUNIO.
- 2 . SE UTILIZO EL PATRON SECUNDARIO.
- 3 . EL EQUIPO UTILIZADO:
CROMATOGRAFO DE GASES (AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM)
- 4 . ANALISTA: BACH.SANDRO J. LÓPEZ COLLANTES.

TABLA 08
RESUMEN DE CROMATOGRAFIA DE GASES

		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
COD. DE PRUEBA		SD10022	SD10023	SD10024	SD10025	SD10026	SD10027	SD10028	SD10029	SD10030	SD10031
FECHA DE ANALISIS		16/06/2004	16/06/2004	16/06/2004	16/06/2004	17/06/2004	17/06/2004	17/06/2004	17/06/2004	17/06/2004	17/06/2004
%MOL											
C O M P O N E N T E S	ETANO	0.0500	0.0472	0.0550	0.0520	0.0440	0.0530	0.0508	0.0490	0.0401	0.0390
	PROPANO	11.8030	11.8040	11.8030	11.8040	11.8030	11.8030	11.8030	11.8040	11.8030	11.8030
	PROPILENO	30.6010	30.6000	30.6010	30.6000	30.6010	30.6000	30.6010	30.6000	30.6010	30.6000
	ISO-BUTANO	22.9350	22.9340	22.9340	22.9330	22.9350	22.9330	22.9340	22.9330	22.9320	22.9320
	N-BUTANO	7.6460	7.6470	7.6470	7.6470	7.6460	7.6480	7.6470	7.6470	7.6490	7.6480
	TRANS-2-BUTENO	7.3090	7.3100	7.3080	7.3100	7.3100	7.3100	7.3070	7.3090	7.3090	7.3100
	1-BUTENO	7.2200	7.2210	7.2200	7.2210	7.2180	7.2200	7.2210	7.2200	7.2190	7.2210
	ISO-BUTILENO	7.1440	7.1440	7.1450	7.1440	7.1450	7.1430	7.1440	7.1440	7.1450	7.1440
	CIS-2-BUTENO	5.2290	5.2280	5.2290	5.2280	5.2290	5.2300	5.2300	5.2290	5.2300	5.2270
	ISO-PENTANO	0.0630	0.0648	0.0580	0.0610	0.0690	0.0600	0.0622	0.0650	0.0719	0.0760
TOTAL		100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

R E S U M E N	ETANO	0.050	0.047	0.055	0.052	0.044	0.053	0.051	0.049	0.040	0.039
	PROPANO	11.803	11.804	11.803	11.804	11.803	11.803	11.803	11.804	11.803	11.803
	PROPENO	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601	30.600	30.601	30.600
	BUTANOS	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.581	30.581	30.580	30.581	30.580
	BUTENOS	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.903	26.902	26.902	26.903	26.902
	PENTANOS	0.063	0.065	0.058	0.061	0.069	0.060	0.062	0.065	0.072	0.076

NOTAS:

- 1 . LAS PRUEBAS SE REALIZARON ENTRE LOS DIAS 15 AL 17 DE JUNIO.
- 2 . SE UTILIZO EL PATRON SECUNDARIO.
- 3 . EL EQUIPO UTILIZADO:
CROMATOGRAFO DE GASES (AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM)
- 4 . ANALISTA: BACH.SANDRO J. LÓPEZ COLLANTES.

BIBLIOGRAFÍA

GAS CHROMATOGRAPHY
VIA INTERNET – www.latina.chem.cinvestav.mx

INTRODUCCIÓN A LA CROMATOGRAFÍA
AUTORES: DAVID ABBOTT Y R.S. ANDREWS – EDITORIAL ALHAMBRA –
3RA EDICION – Pág 73 al 86

ASTM D-1265-97
MUESTREO DE GASES LICUADOS DE PETROLEO (METODO MANUAL)
Pág. 1 al 3

ASTM D-1838-03
CORROSION DE LA LAMINA DE COBRE POR GASES LICUADOS DE
PETROLEO (GLP) – Pág. 1 al 3

ASTM D-2163-91(1996)
ANALISIS DE GASES LICUADOS DE PETROLEO (GLP) Y CONCENTRADOS
DE PROPENO POR CROMATOGRAFÍA DE GASES – Pág. 1 al 5

ASTM D-2598-02
ANALISIS DE CIERTAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS GASES
LICUADOS DE PETROLEO (GLP) POR ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN – Pág.
1 al 2

ASTM D-3244-97(2002)
APLICACIÓN DE DATOS DE ENSAYO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA
CONFORMIDAD CON ESPECIFICACIONES – Pág. 1 al 5

NTP-ISO/IES 17025:2001
REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LABORATORIOS
DE ENSAYO Y CALIBRACIÓN – Pág. 6 al 19 - INDECOPI