

Informe Final del Ensayo de Aptitud para
Análisis de Composición de Mezcla de Gases
– 5ª ronda – Determinación de Composición
de Gas Natural en Perú



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

**ENSAYO DE APTITUD PARA ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN DE MEZCLA DE
GASES – 5ª RONDA – GAS NATURAL
(EXCLUSIVO PARA LABORATORIOS DE BOLIVIA Y PERÚ)**

INFORME FINAL – Nº 003/12

ORGANIZACIÓN PROMOTORA DEL ENSAYO DE APTITUD



Instituto Nacional de Metrologia, Calidad y Tecnología - Inmetro
Dirección de Metrología Científica e Industrial - Dimci
Dirección: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém – Duque de Caxias
RJ – Brasil – CEP: 25250-020
E-mail para contacto: pep-dimci@inmetro.gov.br

COMITÉ DE ORGANIZACIÓN

Damares da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

COMITÉ TÉCNICO

Claudia Cipriano Ribeiro (Inmetro/Dimci/Dquim)
Cristiane Rodrigues Augusto (Inmetro/Dimci/Dquim)
Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim)

INDICE

1. Introducción.....	2
2. Materiales y Métodos	3
2.1. Item de Ensayo.....	3
2.2. Metodología.....	4
3. Análisis Estadístico	6
3.1. Grado de equivalencia.....	6
3.2. Índice z.....	6
4. Evaluación de Desempeño.....	7
4.1. Resultados de los laboratorios.....	7
4.2. Índice z.....	18
5. Conclusiones.....	23
6. Agradecimientos.....	23
7. Laboratorios Participantes	24
8. Referencias Bibliográficas	26

1. Introducción

El gas natural es producido a partir de un gas extraído de reservorios, consistiendo de una mezcla de hidrocarburos, principalmente metano, etano y propano (y cantidades más pequeñas de hidrocarburos superiores), que siguen en estado gaseoso bajo condiciones de temperatura y presión ambientes. Este energético puede aún presentar otras sustancias relacionadas, principalmente dióxido de carbono, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, bisulfuro de carbono y agua, que en el proceso de transformación del gas natural bruto en gas natural procesado, deben ser retirados la mayor cantidad posible. La composición del gas natural puede variar bastante de acuerdo con el sitio que es extraído y procesado. (VALLE, M.L.M., 2007).

La comercialización del gas natural está basada en la energía consumida, o sea, el cálculo del precio del gas natural es producto del poder calorífico y del volumen transferido. Todas las empresas que realizan actividades de producción, transporte y/o distribución de gas natural necesitan medir el poder calorífico del gas natural que está siendo transferido/adquirido, ya que están involucrados en la cadena de transferencia de custodia del gas natural. La forma más precisa para determinación del poder calorífico del gas natural es por análisis cromatográfico de la composición de la mezcla del gas.

La composición del gas natural se puede obtener mediante un análisis cromatográfico, que es ampliamente utilizado en la industria petrolera para la caracterización de mezclas de gases. La cromatografía de gases es una técnica que se basa en el principio de la velocidad diferencial de la migración de los componentes gaseosos a través de un medio poroso. La identificación de la composición de las fracciones se produce dentro de los equipos denominados cromatógrafos. Generalmente, el análisis cromatográfico se lleva a cabo sobre una base seca, es decir, sin tener en cuenta la humedad de la mezcla de gases. Por lo tanto, la composición final, en seco, sin tener en cuenta la presencia de agua. En general, el análisis cromatográfico no es utilizado para determinar el nivel de H₂S y otros compuestos de azufre que pueden existir en el gas natural. En estos casos, son utilizados métodos específicos para determinar las respectivas composiciones (VAZ, C.E.M.; MAIA, J.L.P.; SANTOS, W.G., 2008).

En vista de la importancia de la medición de composición de gas natural, el “Proyecto Cooperación Triangular - Metrología en Gas Natural en América Latina” del PTB-OEA/INMETRO-INDECOPI-IBMETRO ha solicitado la organización del ensayo de aptitud para la determinación del desempeño de laboratorios en la medición de composición de gas natural por cromatografía en fase gaseosa.

Los Ensayos de Aptitud (EA) son una herramienta para la determinación del desempeño de laboratorios en ensayos o calibraciones a través de comparaciones interlaboratoriales, y, son

indispensables para la evaluación de la competencia técnica de laboratorios. La importancia de la realización de programas de ensayo de aptitud (PEA) en el país es fundamental para el aumento de la credibilidad de los resultados de las mediciones y, consecuentemente, facilitar el comercio internacional y prevenir barreras técnicas.

La Junta de Metrología Científica e Industrial (Dimci) del Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial (Inmetro), a través de la División de Comparaciones Interlaboratoriales y Ensayos de Aptitud (Dicep) y de la División de Metrología Química (Dquim), en el Proyecto PTB-OEA/INMETRO-INDECOPI-IBMETRO, y con el apoyo logístico de Praxair Inc., promovió el Ensayo de Aptitud para Análisis de Composición de Mezcla de Gases – 5ª ronda – Determinación de Composición de Gas Natural (Laboratorios de Perú), siguiendo las directrices de la ABNT ISO/IEC GUIA 43-1:1999

Este EA, entonces, tiene el fin de determinar el desempeño de los laboratorios para el ensayo propuesto, monitorear el desempeño continuo de los laboratorios para la medición en el área de composición de gas natural, contribuir en la identificación de problemas en los laboratorios y en la implementación y adopción de acciones correctivas por parte de los laboratorios participantes.

Este informe presenta los resultados de los laboratorios participantes del Ensayo de Aptitud para Análisis de Composición de Mezcla de Gases – 5ª ronda – Determinación de Composición de Gas Natural (Laboratorios de Perú).

2. Materiales y Métodos

2.1. Item del ensayo

Fue circulado entre los laboratorios participantes, 1 cilindro con una mezcla de gas natural con composición representativa de la media de los países (Bolivia y Perú fueron considerados) producido por la empresa Praxair Inc. a través del método gravimétrico. Cada laboratorio participante recibió el cilindro, debidamente identificado, con el regulador de presión. La Tabla 1 presenta un rango de composición nominal del cilindro conteniendo la mezcla de gas natural utilizada en este EA.

Tabla 1 – Rango nominal de concentración del cilindro conteniendo mezcla de gas natural

Componentes	Concentración nominal (% mol/mol)
metano	88,0
etano	6,8
propano	2,0
i-Butano	0,3
n-butano	0,4
i-pentano	0,1
n-pentano	0,1
n-hexano	0,1
Nitrógeno	1,1
Dióxido de carbono	1,0

2.2. Metodología

Inicialmente, el cilindro fue almacenado en el Laboratorio de Análisis de Gases (Labag) de la División de Metrología Química (Dquim) de Inmetro bajo condiciones de climatización del laboratorio, (20 ± 2) °C.

La composición de la mezcla de gases que contiene los componentes de gas natural fue determinada por Inmetro por cromatografía de gases, en comparación con los materiales de referencia certificados, utilizando un cromatógrafo de gases, modelo GC3800 SP - Varian. El método de integración elegido fue el que utiliza el área de los picos cromatográficos y para el método de cuantificación fue utilizado el método estándar externo.

Para trazar las curvas de calibración para cada componente del gas natural que fue determinado, fueron seleccionados materiales de referencia certificados gaseosos producidos por gravimetría como se describe en la norma internacional ISO 6142:2001, con concentraciones conocidas y distintas.

Cabe señalar que un material de referencia certificado es definido como un material suficientemente homogéneo y estable, listo para adaptarse a una medición, acompañado de documentos expedidos por un organismo autorizado, que presenta uno o más valores de las propiedades especificadas con incertidumbres y trazabilidades asociadas, utilizando procedimientos válidos (VIM, 2008).

Los materiales de referencia certificados gaseosos utilizados fueron producidos por los Institutos

Nacionales de Metrología (VSL y NPL) y tienen los mismos componentes de los cilindros utilizados en este EA: metano, etano, propano, n-butano, iso-butano, n-pentano, iso-pentano, n-pentano, hexano, dióxido de carbono y nitrógeno.

El cilindro de este EA fue analizado con un número suficiente de repeticiones de los resultados durante la duración total de la prueba. Las mediciones fueron organizadas y realizadas en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, es decir, en poco tiempo y sin ningún tipo de recalibración intermedia del aparato.

Inmetro ha analizado el cilindro antes del envío del mismo para los laboratorios participantes de este EA y después del retorno a Inmetro, con el fin de verificar si la mezcla de gas natural se mantenía estable, o sea, si la composición del cilindro no cambió a lo largo de este estudio. Por lo tanto, Inmetro ha demostrado que no hay cambios significativos en la composición de la mezcla de gas natural contenida en el cilindro.

La Tabla 2 presenta el valor certificado de composición por el Laboratorio de Análisis de Gases de Inmetro (Labag/Inmetro) para el cilindro conteniendo la mezcla de gas natural utilizada en este EA.

Tabla 2 – Valor certificado de composición del cilindro conteniendo la mezcla de gas natural utilizada en este EA

Componentes	Cilindro 397107		
	Concentración (%mol/mol)	U _{exp} (k=2, 95%)	U _{exp} (%)
Metano	87,91	0,44	0,50
Etano	6,881	0,041	0,60
Propano	2,023	0,014	0,70
i-Butano	0,3006	0,0036	1,20
n-Butano	0,3957	0,0047	1,20
i-Pentano	0,09871	0,00148	1,50
n-Pentano	0,09862	0,00148	1,50
n-Hexano	0,0964	0,0019	2,00
Nitrógeno	1,1093	0,0109	0,98
Dióxido de Carbono	0,992	0,010	1,00

Leyenda:

U_{exp} – incertidumbre expandida

k = factor de cobertura

Inmetro contó con el apoyo de la empresa Praxair Inc para circulación del cilindro entre los participantes.

3. Análisis Estadístico

3.1. Grado de equivalencia

El grado de equivalencia es definido como la diferencia entre el resultado de cada laboratorio participante en el Ensayo de Aptitud y el valor certificado de composición para cada componente del gas natural.

El grado de equivalencia de este EA fue calculado según la Ecuación 1.

$$D_i = y_{ref} - y_{med} \quad (1)$$

Donde:

y_{med} - promedio de 3 inyecciones del laboratorio i ;

y_{ref} - valor de referencia designado por Labag/Dquim/Inmetro;

3.2. Índice z

El desempeño de cada laboratorio participante en el Ensayo de Aptitud fue evaluado con el uso del z-score, representando una medida de la distancia relativa del laboratorio en relación al valor de referencia.

El valor certificado de composición, dado por el Laboratorio de Análisis de Gases de Inmetro (Labag/Inmetro) para el cilindro conteniendo la mezcla de gas natural utilizada en este EA, fue utilizado en los cálculos del desempeño.

El índice z para este EA fue calculado conforme la Ecuación 2.

$$z_i = \frac{y_{ref} - y_{med}}{s} \quad (2)$$

Donde:

y_{ref} - valor de referencia designado por el Labag/Dquim/Inmetro;

y_{med} - promedio de 3 inyecciones del laboratorio i ;

s - incertidumbre patrón combinada del valor de referencia designado por Inmetro/Dquim/Labag.

El valor del z-score para cada participante será informado y el desempeño del laboratorio será clasificado como SATISFACTORIO, INSATISFACTORIO o CUESTIONABLE, a partir de la interpretación del z-score que es presentado a continuación:

$|z| \leq 2$ - Resultado Satisfactorio

$2 < |z| < 3$ - Resultado Cuestionable

$|z| \geq 3$ - Resultado Insatisfactorio

4. EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO

4.1. Resultados de los Laboratorios

Todos los resultados de medición para cada componente en la mezcla de gas natural enviado por los laboratorios a través del formulario de registro de los resultados, fueron compilados en las tablas siguientes. Cabe señalar que cada laboratorio participante fue identificado sólo por la numeración final de su código de identificación en los cuadros y gráficos presentados en este informe.

Las Tablas 3 a 12 presentan todos los resultados de medición para cada componente, de cada laboratorio participante (los resultados están expresados con el número de cifras decimales enviadas por cada participante), así como los resultados de los promedios de la concentración, las desviaciones estándar, las desviaciones estándar relativas y los grados de equivalencia calculados según ecuación 1. Los grados de equivalencia son presentados gráficamente en las Figuras de 1 a 10.

Tabla 3 – Resultados de los laboratorios participantes para el componente Metano

METANO								
Laboratorio	Resultados en Concentración (%mol/mol)			y _{media}	Desviación Estándar	Desviación Estándar Relativa (%)	y _{ref} (%mol/mol)	Di
	y ₁	y ₂	y ₃					
63	87,81	87,547	87,795	87,717	0,148	0,168	87,91	-0,1927
78	87,8948	87,8907	87,8907	87,8921	0,0024	0,0027	87,91	-0,0179
80	87,9277	87,9332	87,9356	87,9322	0,0041	0,0046	87,91	0,0222
91	88,051571	88,035229	88,058073	88,048291	0,011770	0,013368	87,91	0,1383
Observación: Resultados expresados según fueron enviados por cada laboratorio participante								

Tabla 4 – Resultados de los laboratorios participantes para el componente Etano

ETANO								
Laboratorio	Resultados en Concentración (%mol/mol)			y _{media}	Desviación Estándar	Desviación Estándar Relativa (%)	y _{ref} (%mol/mol)	Di
	y ₁	y ₂	y ₃					
63	6,712	6,988	6,967	6,889	0,154	2,230	6,881	0,0080
78	6,9033	6,9047	6,9047	6,9042	0,0008	0,0117	6,881	0,0232
80	6,8994	6,8957	6,8922	6,8958	0,0036	0,0522	6,881	0,0148
91	6,884373	6,884885	6,87831	6,882523	0,003657	0,053138	6,881	0,0015
Observación: Resultados expresados según fueron enviados por cada laboratorio participante								

Tabla 5 – Resultados de los laboratorios participantes para el componente Propano

PROPANO								
Laboratorio	Resultados en Concentración (%mol/mol)			y _{media}	Desviación Estándar	Desviación Estándar Relativa (%)	y _{ref} (%mol/mol)	Di
	y ₁	y ₂	y ₃					
63	2,048	2,092	2,005	2,048	0,044	2,124	2,023	0,0253
78	2,0844	2,0853	2,0853	2,0850	0,0005	0,0249	2,023	0,0620
80	2,0611	2,0608	2,061	2,0610	0,0002	0,0074	2,023	0,0380
91	2,035107	2,030439	2,035947	2,033831	0,002967	0,145904	2,023	0,0108
Observación: Resultados expresados según fueron enviados por cada laboratorio participante								

Tabla 6 – Resultados de los laboratorios participantes para el componente i-Butano

i-BUTANO								
Laboratorio	Resultados en Concentración (%mol/mol)			y _{media}	Desviación Estándar	Desviación Estándar Relativa (%)	y _{ref} (%mol/mol)	Di
	y ₁	y ₂	y ₃					
63	0,308	0,317	0,298	0,308	0,010	3,089	0,3006	0,0071
78	0,308	0,3081	0,3081	0,3081	0,0001	0,0187	0,3006	0,0075
80	0,3004	0,3002	0,3004	0,3003	0,0001	0,0384	0,3006	-0,0003
91	0,301893	0,301033	0,301982	0,301636	0,000524	0,173754	0,3006	0,0010
Observación: Resultados expresados según fueron enviados por cada laboratorio participante								

Tabla 7 – Resultados de los laboratorios participantes para el componente n-Butano

n-BUTANO								
Laboratorio	Resultados en Concentración (%mol/mol)			y _{media}	Desviación Estándar	Desviación Estándar Relativa (%)	y _{ref} (%mol/mol)	Di
	y ₁	y ₂	y ₃					
63	0,398	0,405	0,396	0,400	0,005	1,182	0,3957	0,0040
78	0,4032	0,4032	0,4032	0,4032	0,0000	0,0000	0,3957	0,0075
80	0,3982	0,3978	0,3979	0,3980	0,0002	0,0523	0,3957	0,0023
91	0,39561	0,394446	0,39607	0,39538	0,00084	0,21171	0,3957	-0,0003
Observación: Resultados expresados según fueron enviados por cada laboratorio participante								

Tabla 8 – Resultados de los laboratorios participantes para el componente i-Pentano

i-PENTANO								
Laboratorio	Resultados en Concentración (%mol/mol)			y _{media}	Desviación Estándar	Desviación Estándar Relativa (%)	y _{ref} (%mol/mol)	Di
	y ₁	y ₂	y ₃					
63	0,108	0,104	0,098	0,103	0,005	4,871	0,09871	0,0046
78	0,0988	0,0989	0,0989	0,0989	0,0001	0,0584	0,09871	0,0002
80	0,0962	0,0958	0,966	0,3860	0,5023	130,1282	0,09871	0,2873
91	0,094808	0,094574	0,095044	0,094809	0,000235	0,247868	0,09871	-0,0039
Observación: Resultados expresados según fueron enviados por cada laboratorio participante								

Tabla 9 – Resultados de los laboratorios participantes para el componente n-Pentano

n-PENTANO								
Laboratorio	Resultados en Concentración (%mol/mol)			y_{media}	Desviación Estándar	Desviación Estándar Relativa (%)	y_{ref} (%mol/mol)	Di
	y_1	y_2	y_3					
63	0,100	0,100	0,095	0,098	0,003	2,936	0,09862	-0,0003
78	0,0987	0,0988	0,0988	0,0988	0,0001	0,0585	0,09862	0,0001
80	0,099	0,0985	0,0994	0,0990	0,0005	0,4556	0,09862	0,0003
91	0,097826	0,097481	0,098177	0,097828	0,000348	0,355731	0,09862	-0,0008
Observación: Resultados expresados según fueron enviados por cada laboratorio participante								

Tabla 10 – Resultados de los laboratorios participantes para el componente n-Hexano

n-HEXANO								
Laboratorio	Resultados en Concentración (%mol/mol)			y_{media}	Desviación Estándar	Desviación Estándar Relativa (%)	y_{ref} (%mol/mol)	Di
	y_1	y_2	y_3					
63	0,074	0,075	0,074	0,074	0,001	0,777	0,0964	-0,0221
78	0,0989	0,099	0,099	0,0990	0,0001	0,058	0,0964	0,0026
80	0,0974	0,0974	0,0977	0,0975	0,0002	0,1776	0,0964	0,0011
91	0,095317	0,094788	0,096494	0,095533	0,000873	0,914103	0,0964	-0,0009
Observación: Resultados expresados según fueron enviados por cada laboratorio participante								

Tabla 11 – Resultados de los laboratorios participantes para el componente Nitrógeno

NITRÓGENO								
Laboratorio	Resultados en Concentración (%mol/mol)			y _{media}	Desviación Estándar	Desviación Estándar Relativa (%)	y _{ref} (%mol/mol)	Di
	y ₁	y ₂	y ₃					
63	1,491	1,312	1,263	1,355	0,120	8,855	1,1093	0,2460
78	1,1098	1,111	1,111	1,111	0,001	0,062	1,1093	0,0013
80	1,1187	1,1184	1,1176	1,1182	0,0006	0,0509	1,1093	0,0089
91	1,072097	1,102812	1,064408	1,079772	0,020320	1,881872	1,1093	-0,0295
Observación: Resultados expresados según fueron enviados por cada laboratorio participante								

Tabla 12 – Resultados de los laboratorios participantes para el componente Dióxido de Carbono

DIOXIDO DE CARBONO								
Laboratorio	Resultados en Concentración (%mol/mol)			y _{media}	Desviación Estándar	Desviación Estándar Relativa (%)	y _{ref} (%mol/mol)	Di
	y ₁	y ₂	y ₃					
63	0,951	1,06	1,009	1,007	0,055	5,418	0,992	0,0147
78	1,0001	1,0003	1,0003	1,0002	0,0001	0,0115	0,992	0,0082
80	1,0019	1,0022	1,0016	1,0019	0,0003	0,0299	0,992	0,0099
91	0,971398	0,964313	0,976494	0,970735	0,006118	0,630193	0,992	-0,0213
Observación: Resultados expresados según fueron enviados por cada laboratorio participante								

Las Figuras de 1 a 10 presentan gráficamente los grados de equivalencia de los resultados de los componentes enviados por los laboratorios participantes de este EA calculados según descrito en la ecuación 1.

Un gráfico de dispersión es un gráfico cartesiano, donde en el eje horizontal están presentados los laboratorios participantes identificados apenas por la numeración final del código de identificación, en el eje vertical están los grados de equivalencia y las barras de errores son las desviaciones estándar de los resultados calculados para todos los laboratorios participantes de este EA.

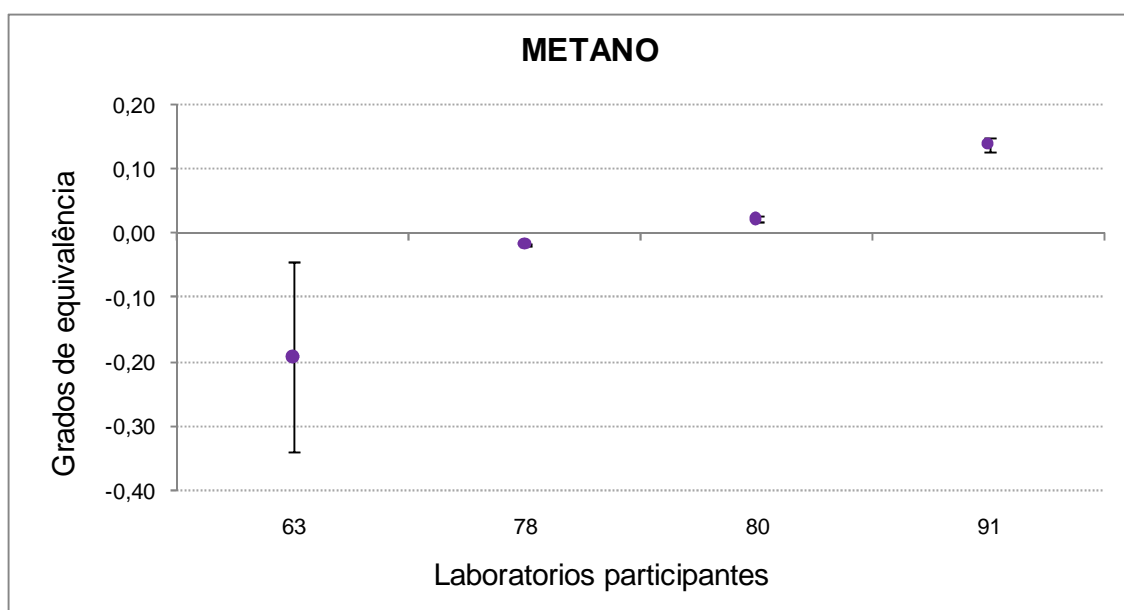


Figura 1 – Gráfico de dispersión de los resultados de los participantes para Metano

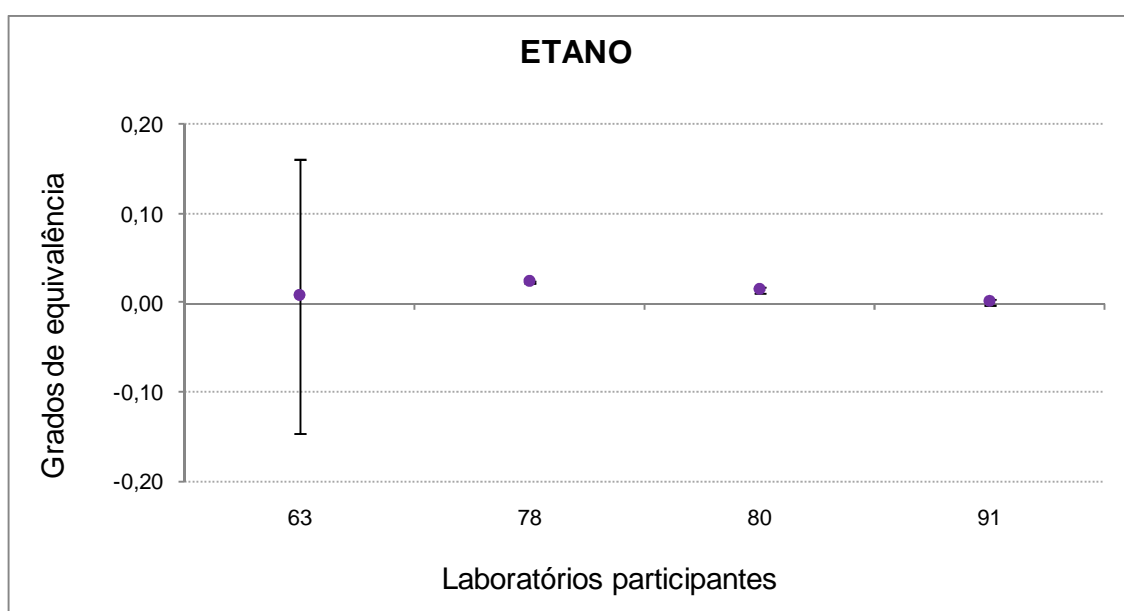


Figura 2 – Gráfico de dispersión de los resultados de los participantes para Etano

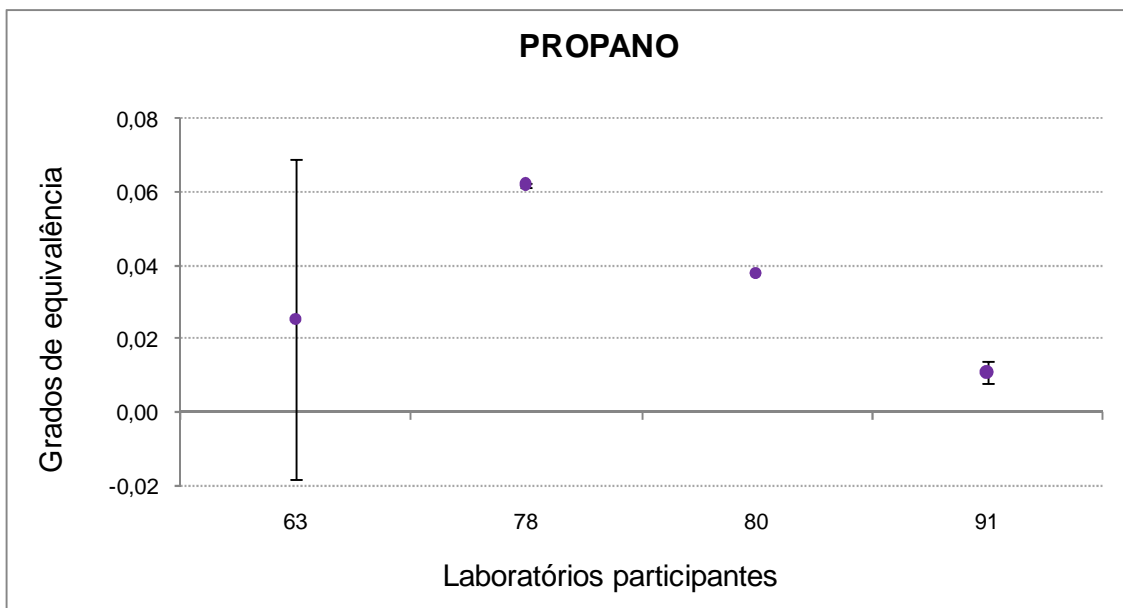


Figura 3 – Gráfico de dispersión de los resultados de los participantes para Propano

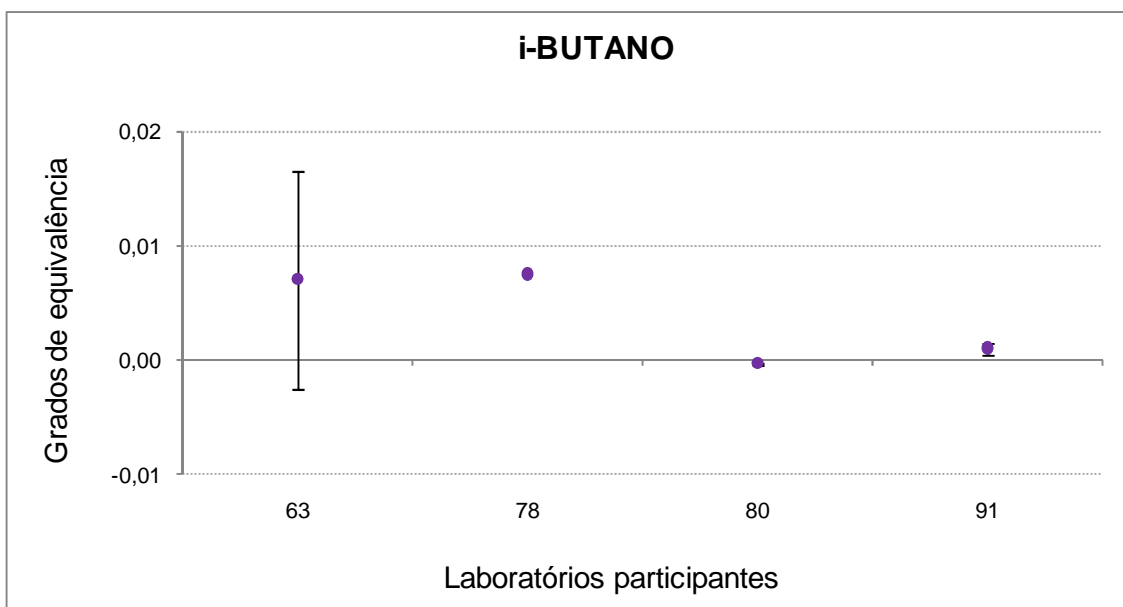


Figura 4 – Gráfico de dispersión de los resultados de los participantes para i-Butano

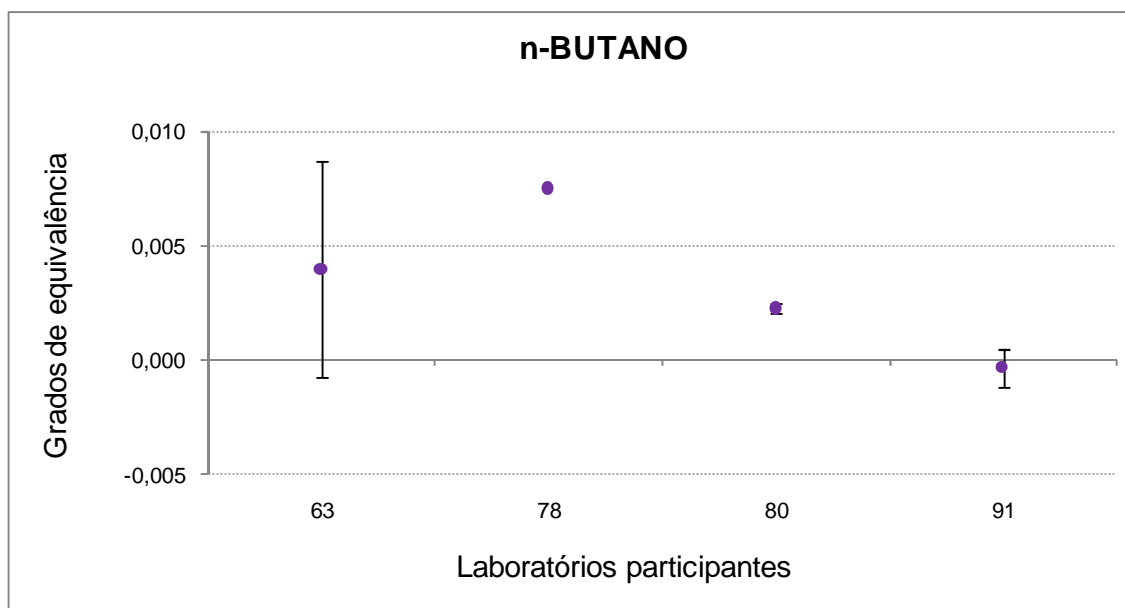


Figura 5 – Gráfico de dispersión de los resultados de los participantes para n-Butano

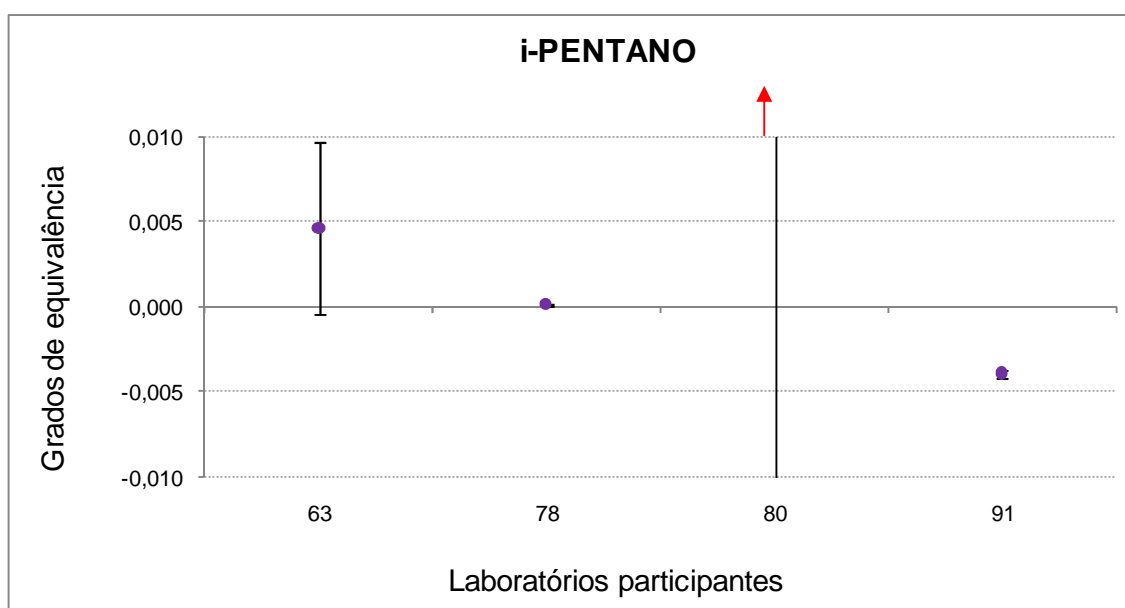


Figura 6 – Gráfico de dispersión de los resultados de los participantes para i-Pentano

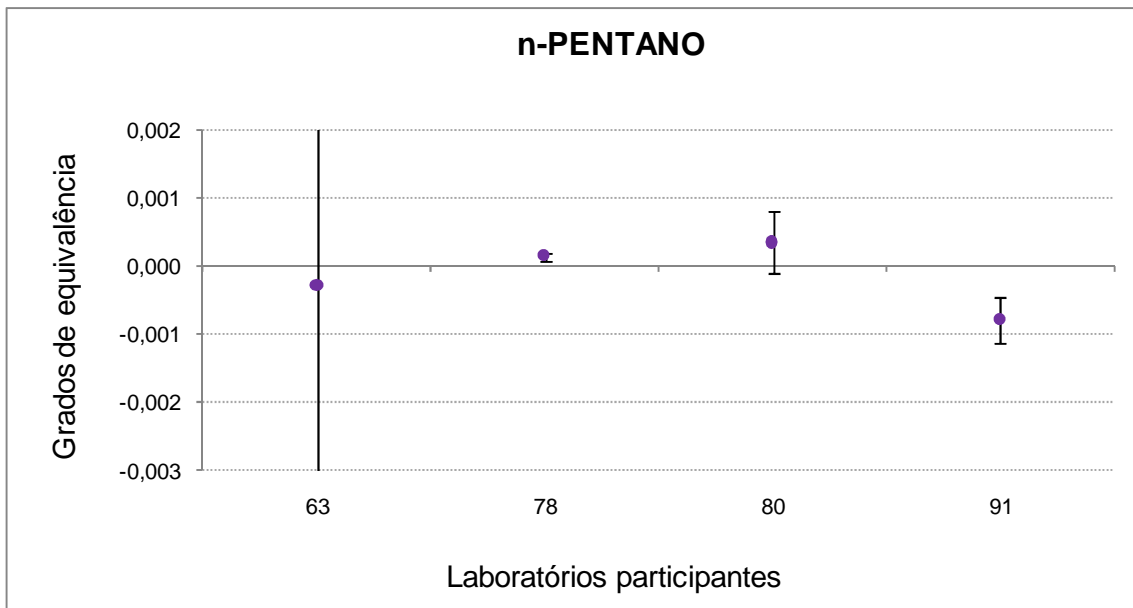


Figura 7 – Gráfico de dispersión de los resultados de los participantes para n-Pentano

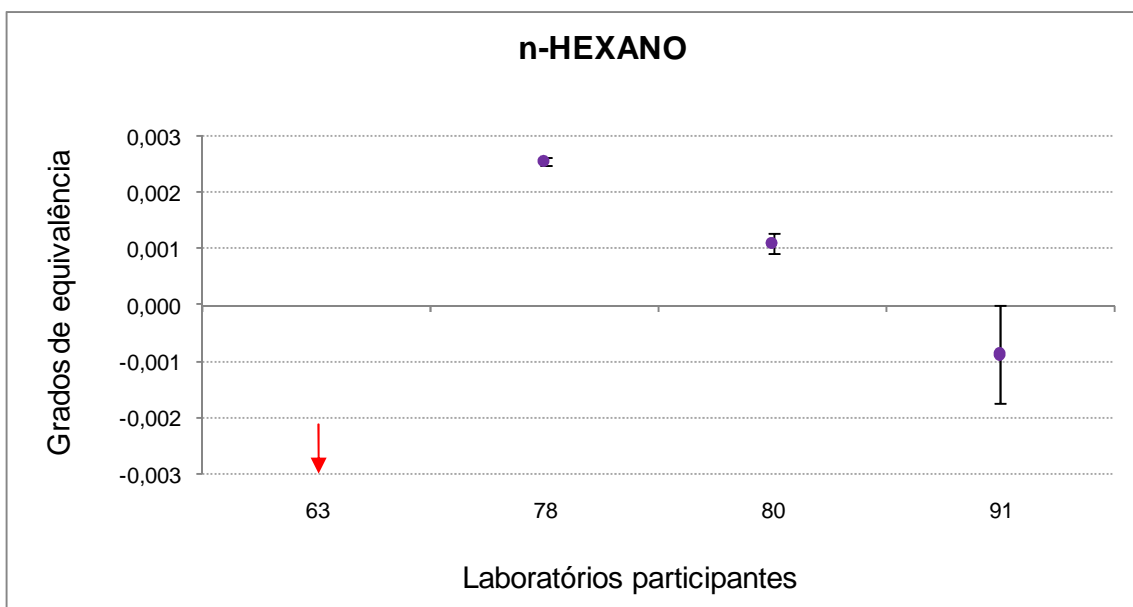


Figura 8 – Gráfico de dispersión de los resultados de los participantes para n-Hexano

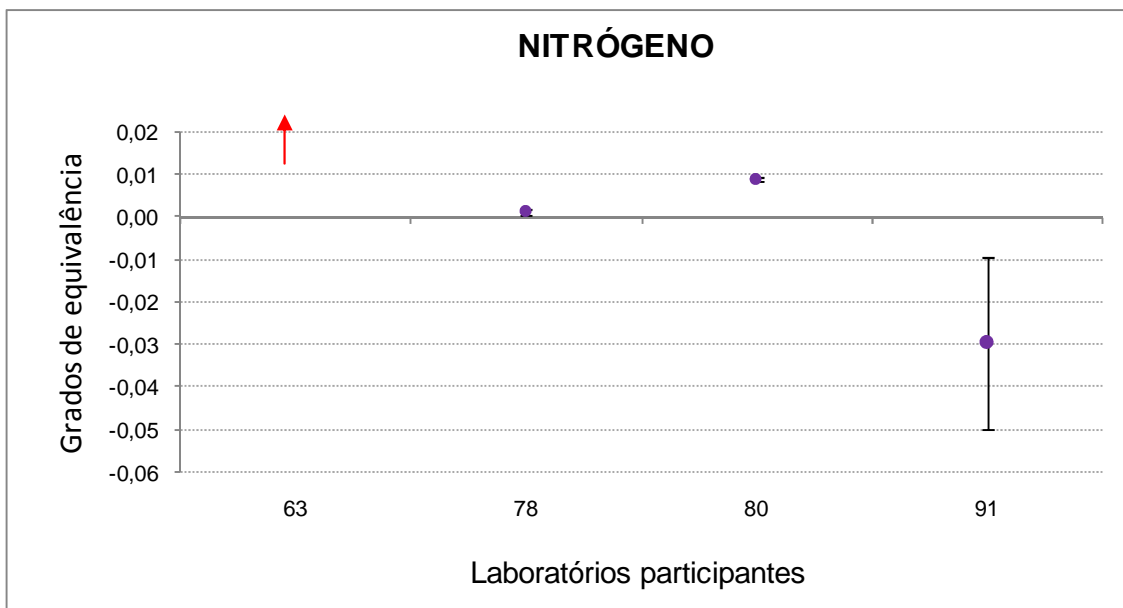


Figura 9 – Gráfico de dispersión de los resultados de los participantes para Nitrógeno

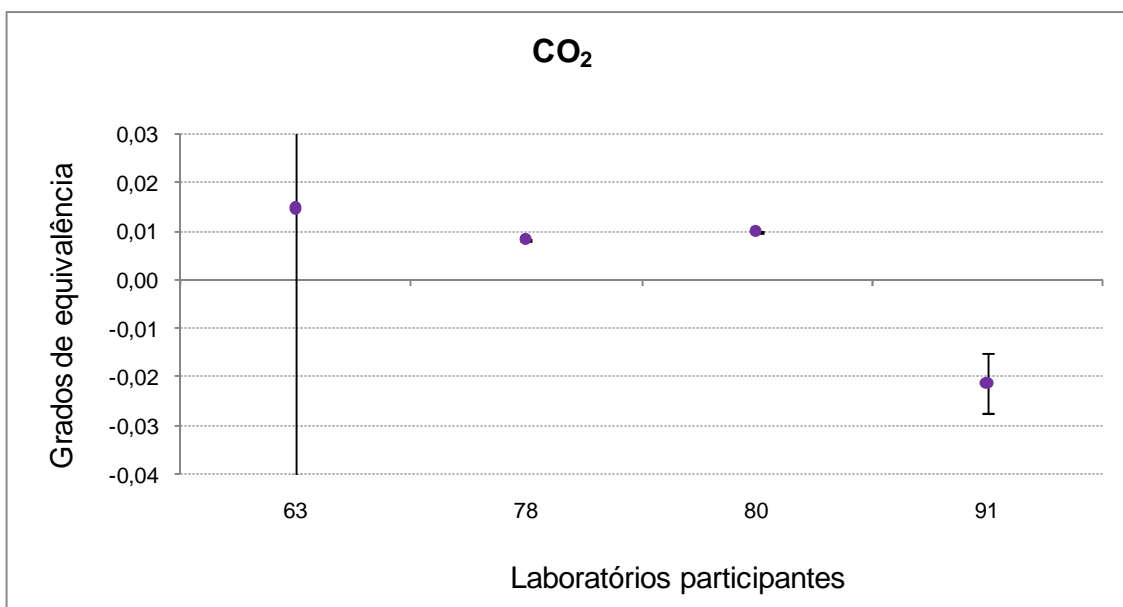


Figura 10 – Gráfico de dispersión de los resultados de los participantes para Dióxido de Carbono

4.2. Índice z

Para la evaluación del desempeño de los laboratorios fueron calculados los valores del índice z, que están presentados en las Figuras 11 a 20 y en la tabla 13.

Tabla 13 – Valores del índice z

Metano		Etano		Propano		i-Butano		n-Butano	
Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z
63	-0,9	63	0,4	63	3,6	63	3,9	63	1,7
78	-0,1	78	1,1	78	8,8	78	4,1	78	3,2
80	0,1	80	0,7	80	5,4	80	-0,1	80	1,0
91	0,6	91	0,1	91	1,5	91	0,6	91	-0,1
i-Pentano		n-Pentano		n-Hexano		Nitrógeno		Dióxido de Carbono	
Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z	Lab	Índice z
63	6,2	63	-0,4	63	-22,9	63	45,0	63	3,0
78	0,2	78	0,2	78	2,7	78	0,2	78	1,7
80	388,0	80	0,5	80	1,1	80	1,6	80	2,0
91	-5,3	91	-1,1	91	-0,9	91	-5,4	91	-4,3

En rojo están destacados los valores dispersos y en azul los valores cuestionables.

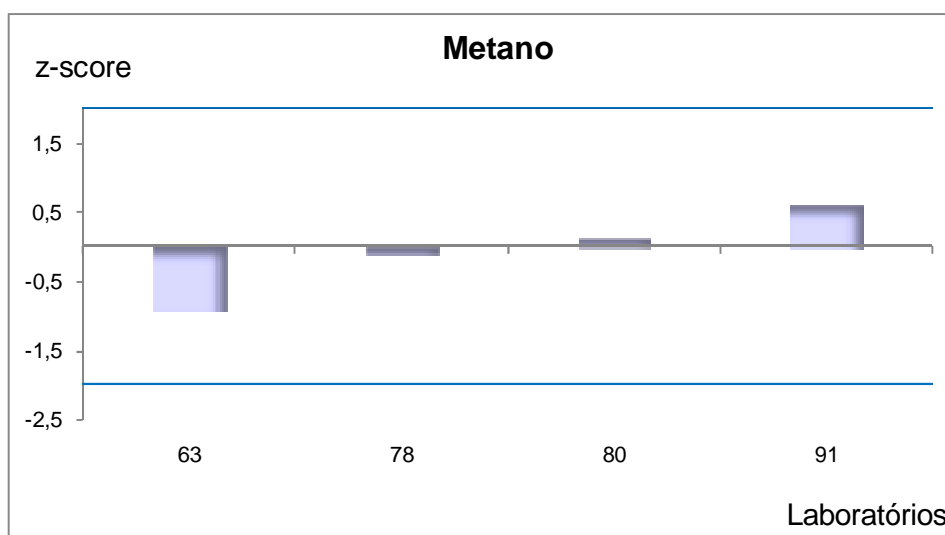


Figura 11 – Gráfico del índice z referente a la medición de Metano

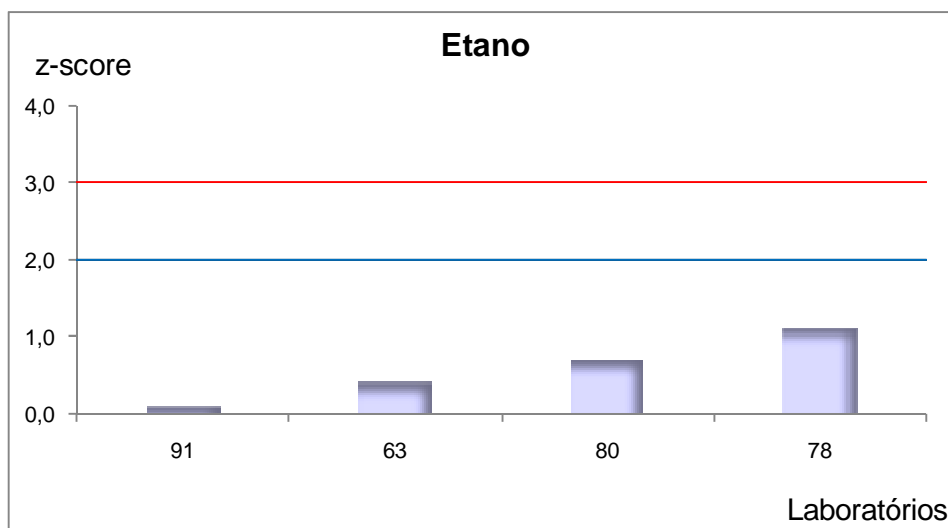


Figura 12 – Gráfico del índice z referente a la medición de Etano

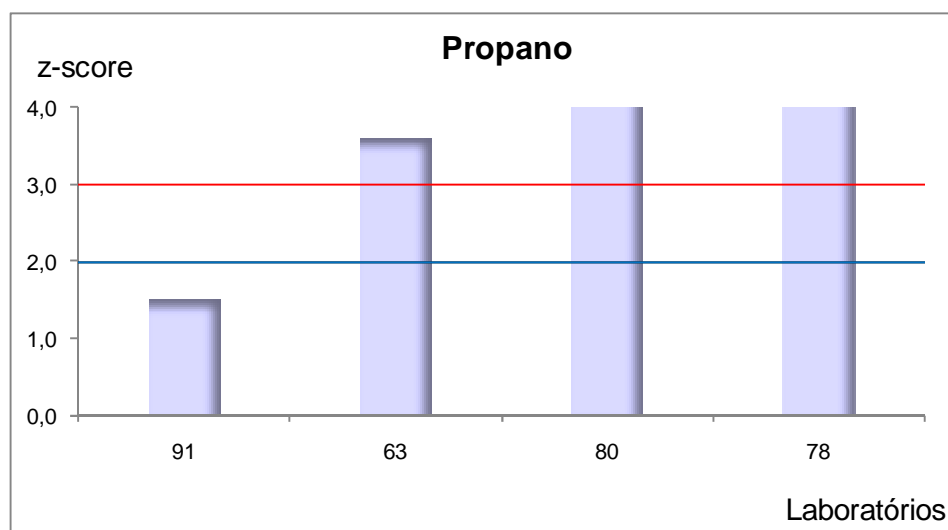


Figura 13 – Gráfico del índice z referente a la medición de Propano

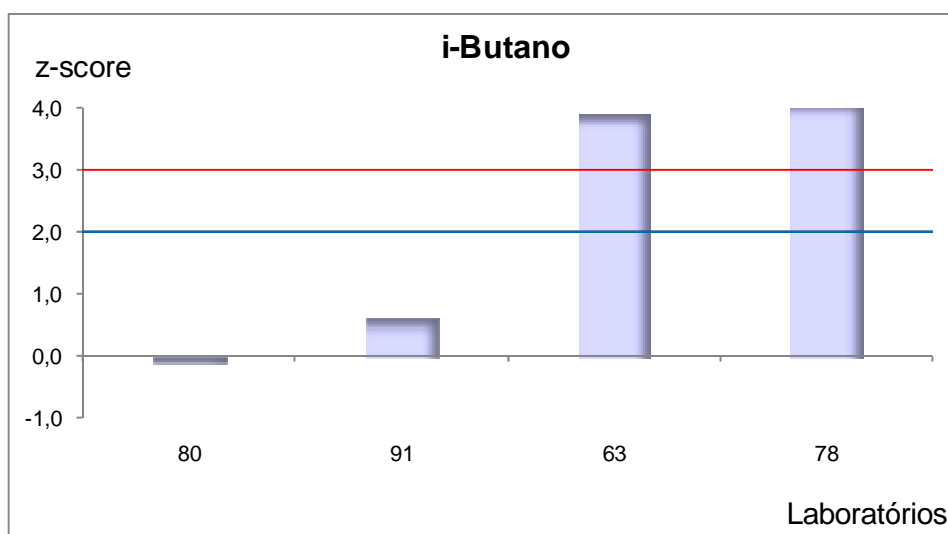


Figura 14 – Gráfico del índice z referente a la medición de i-Butano

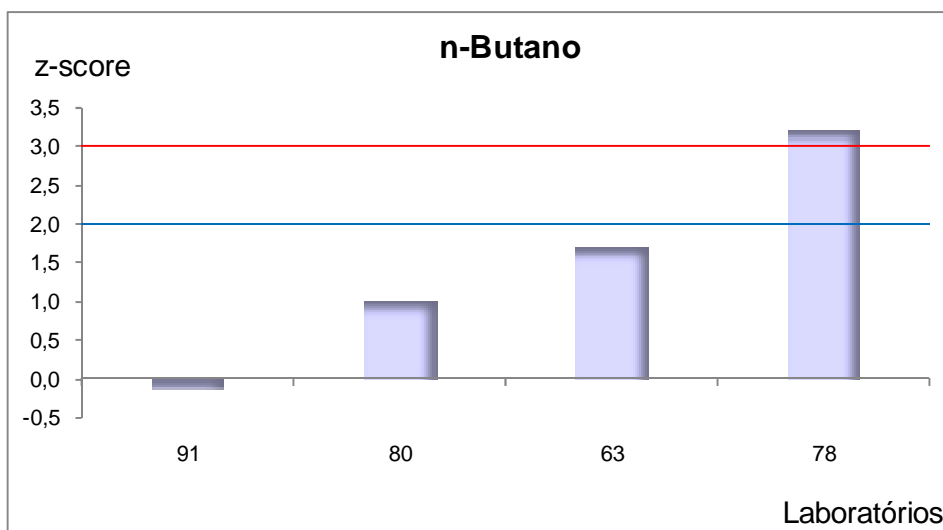


Figura 15 – Gráfico del índice z referente a la medición de n-Butano

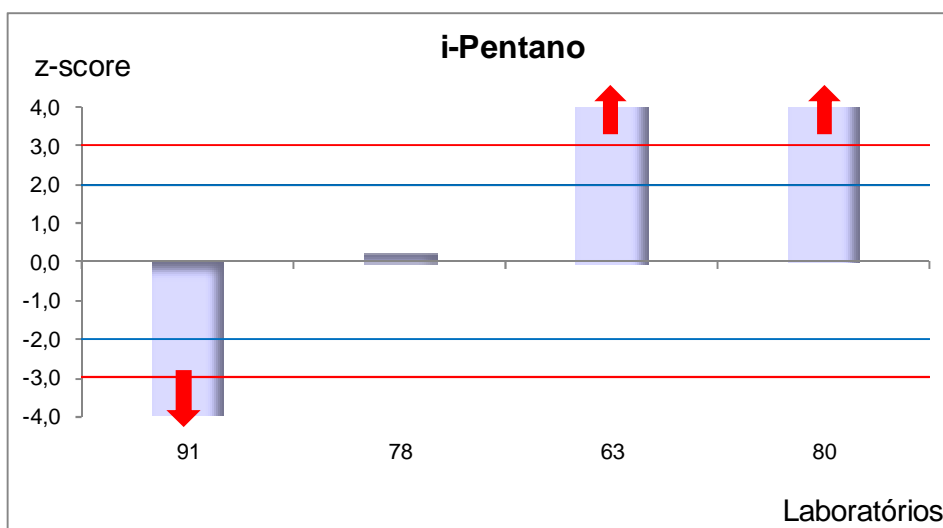


Figura 16 – Gráfico del índice z referente a la medición de i-Pentano

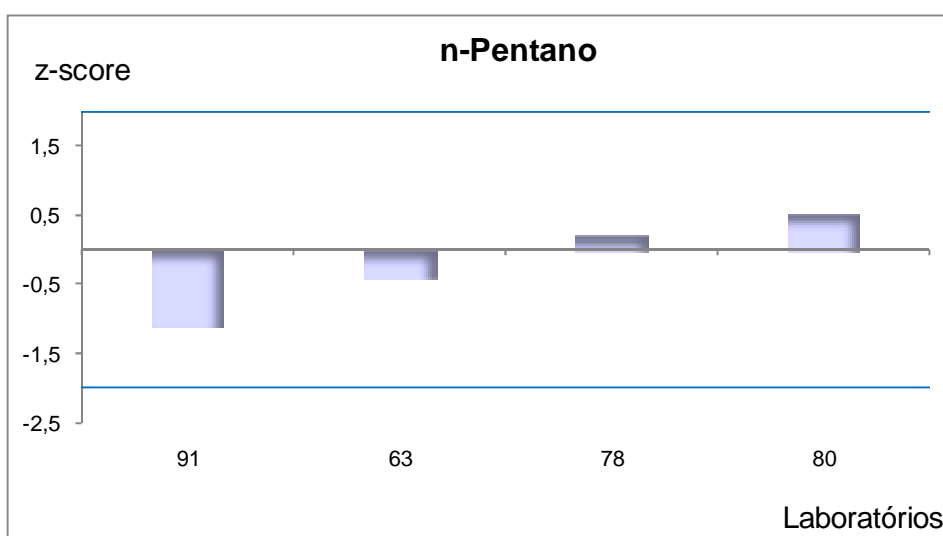


Figura 17 – Gráfico del índice z referente a la medición de n-Pentano

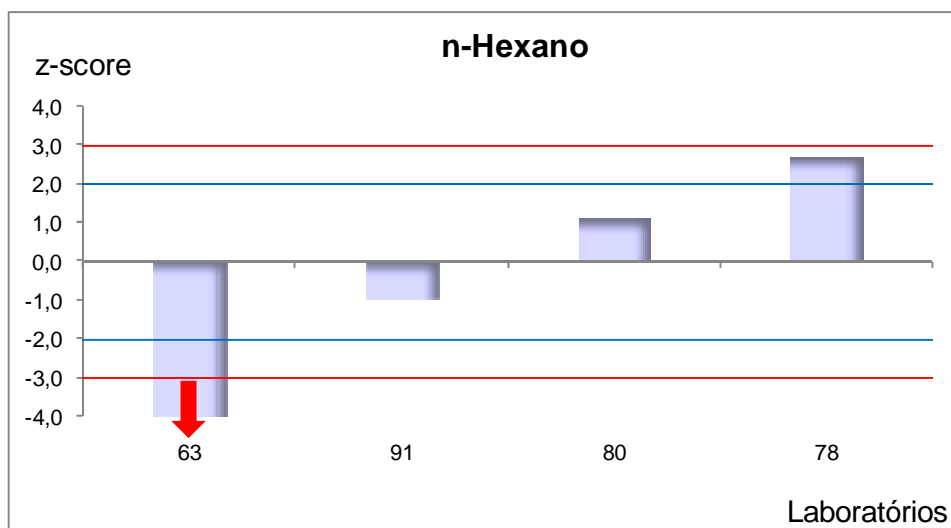


Figura 18 – Gráfico del índice z referente a la medición de n-Hexano

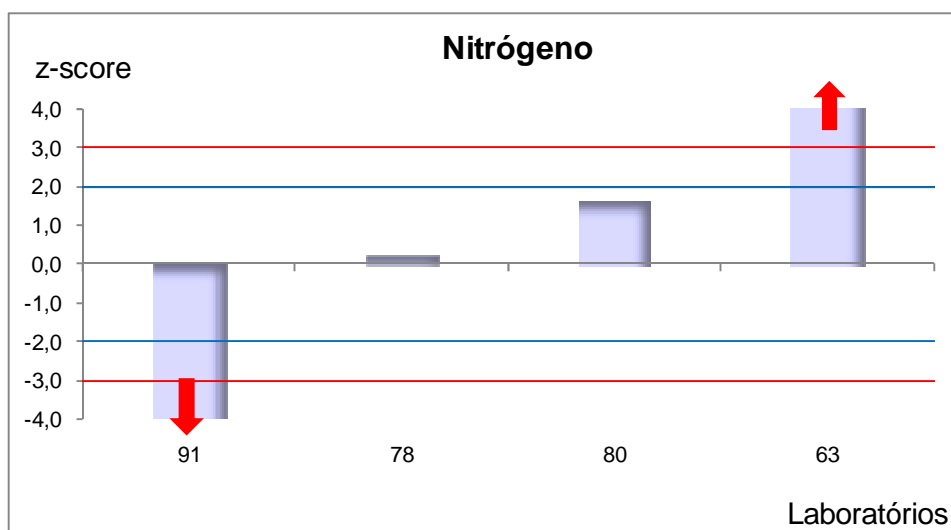


Figura 19 – Gráfico del índice z referente a la medición de Nitrógeno

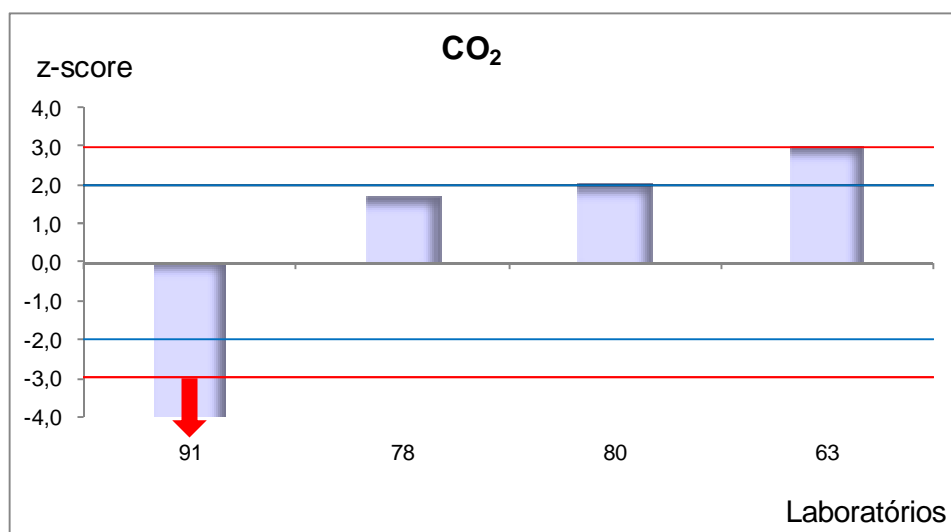


Figura 20 – Gráfico del índice z referente a la medición de Dióxido de Carbono

A través del análisis de los gráficos de las Figuras de 11 a 20 del índice z, se puede observar que:

- Metano: todos los laboratorios presentaron resultados satisfactorios.
- Etano: todos los laboratorios presentaron resultados satisfactorios.
- Propano: los laboratorios 63, 80 y 78 presentaron resultados insatisfactorios.
- i-Butano: los laboratorios 63 y 78 presentaron resultados insatisfactorios
- n-Butano: solamente el laboratorio 78 presentó resultado insatisfactorio.
- i-Pentano: los laboratorios 91, 63 y 80 presentaron resultados insatisfactorios.
- n-Pentano: todos los laboratorios presentaron resultados satisfactorios.
- n-Hexano: el laboratorio 63 presentó resultado insatisfactorio y el laboratorio 78 presentó resultado cuestionable.
- Nitrógeno: los laboratorios 91 y 63 presentaron resultados insatisfactorios.
- Dióxido de Carbono: los laboratorios 91 y 63 presentaron resultados insatisfactorios.

5. Conclusiones

Este EA alcanzó su objetivo de determinación del desempeño de los laboratorios participantes en la obtención de la composición química del gas natural en fase gaseosa a través del método de cromatografía de gas.

Con el fin de evaluar el desempeño de los laboratorios, fueron calculados los valores de índice z, los cuales están presentados gráficamente en las figuras de 11 a 20. Cada componente del gas natural fue considerado un parámetro de este EA y, de esta forma, los cálculos fueron realizados para cada componente del gas natural separadamente. Así, el resultado de un laboratorio para un determinado componente del gas natural puede ser considerado un valor cuestionable o hasta insatisfactorio por el método del z-score, y para otro componente puede ser un valor satisfactorio.

El laboratorio 80 obtuvo el valor de Desviación Estándar Relativa (%) muy alto para el componente i-pentano, probablemente debido a un error en el llenado del formulario de registro de resultados.

Los resultados de algunos laboratorios sugieren la existencia de errores sistemáticos en la determinación de la composición química del gas natural en fase gaseosa por el método de cromatografía de gas, que en el caso del componente nitrógeno la ocurrencia puede estar relacionada con problemas en el muestreo y pequeñas fugas en las líneas. Sugerimos la revisión de los procedimientos aplicados y de los cálculos efectuados.

Se resalta que un EA es una herramienta de la calidad que tiene, entre otras funciones, la identificación de diferencias interlaboratoriales. Todavía, la evaluación tiene carácter puntual, siendo necesario un análisis crítico por parte del laboratorio sobre sus resultados, siendo que toda la experiencia del laboratorio debe ser considerada. Luego, el ejercicio del EA, de modo sistemático, puede garantizar al laboratorio informaciones sobre su capacidad de medición, siendo de gran importancia para el seguimiento de la validez de sus resultados.

6. Agradecimientos

Agradecimientos a los señores Carl Felix Wolff y Christian Goethner de Physikalisch-Technische Bundesanstalt - PTB, al señores Christian Uribe, Steve Acco y Henry Postigo de INDECOPI por el apoyo en la organización de este EA y a las empresas White Martins Gases Industriais Ltda y PRAXAIR Perú S.R.L. por el apoyo logístico.

7. Laboratorios Participantes

Once laboratorios Peruanos fueron inscritos en la 5ª Ronda del Programa de Ensayo de Aptitud para Análisis de Composición de Mezcla de Gases – Gas Natural; su participación se detalla en el siguiente cuadro:

Nº	Laboratorio inscrito	Observación
1.	CERTIPETRO	No tuvo el cromatógrafo disponible para las mediciones
2.	EDEGEL	No tuvo el cromatógrafo disponible para las mediciones
3.	TGP/COGA - Cromatografo 1 Control de Calidad de Gas Natural y Líquidos de Gas Natural de Compañía Operadora de Gas del Amazonas S.A.C.	Realizó mediciones de la muestra
4.	TGP/COGA - Cromatografo 2 Control de Calidad de Gas Natural y Líquidos de Gas Natural de Compañía Operadora de Gas del Amazonas S.A.C.	Realizó mediciones de la muestra
5.	KALLPA GENERACIÓN S.A.	Realizó mediciones de la muestra
6.	ENERSUR	No tuvo el cromatógrafo disponible para las mediciones
7.	EEPSA	Realizó mediciones de la muestra
8.	PETROPERÚ (Laboratorio refinería Talara)	Realizó mediciones de la muestra
9.	PLUSPETROL PERÚ CORPORATION S.A. (PISCO)	No pudo realizar las mediciones debido a la poca presión del cilindro (presión aprox. 100 psi)
10.	PLUSPETROL PERÚ CORPORATION S.A. (MALVINAS)	No pudo realizar las mediciones debido a la poca presión del cilindro (presión aprox. 100 psi)
11.	PRAXAIR	No pudo realizar las mediciones debido a la poca presión del cilindro (presión aprox. 100 psi)

El laboratorio 58 envió el resultado de una sola inyección y por lo tanto, sus resultados no fueron evaluados.

La lista de los laboratorios Peruanos que enviaron los resultados a la coordinación de este EP es presentada en la Tabla 14. Es importante resaltar que la numeración de la tabla es solamente un indicativo de el número de laboratorios participantes en el EA, no estando, en hipótesis alguna, asociada a la identificación de los laboratorios en la presentación de los resultados.

Tabla 14 – Laboratorios Participantes

Institución	
1.	EEPSA Empresa eléctrica de Piura S.A.
2.	Kallpa Generación S.A.
3.	PETROPERU Laboratorio de Refinería Talara
4.	TGP-COGA Control de Calidad de Gas Natural y Líquidos de Gas Natural de Compañía Operadora de Gas del Amazonas S.A.C. CROMATOGRÁFO 1
5.	TGP-COGA Control de Calidad de Gas Natural y Líquidos de Gas Natural de Compañía Operadora de Gas del Amazonas S.A.C. CROMATOGRÁFO 2

Total de participantes: 05 Laboratorios Peruanos.

8. Referencias Bibliográficas

- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO/IEC 17043 - Conformity assessment – General requirements for proficiency testing. 2010.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO 5725 (E), “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results”, 1994.
- VALLE, M.L.M. Produtos do setor de combustíveis e lubrificantes. Editora Publit, 2007.
- VAZ, C.E.M.; MAIA, J.L.P.; SANTOS, W.G. A indústria do gás natural. Editora Bluncher, 2008.
- VIM, Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM, 2008). 1ª. Edição Brasileira. Rio de Janeiro, 2009.



Programa de Ensaios de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerêm / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br