

Lista de participantes

DISTRIBUIDORA DE GAS

CUYANA S.A.

Las Tipas 2221
Godoy Cruz, Mendoza

METROGAS S.A.

Laboratorio de Calidad de Gas
Gregorio Aráoz de Lamadrid 1240
Ciudad de Buenos Aires

GAS NATURAL BAN

Av. Gral. Paz y Constituyentes
San Martín, Buenos Aires

PETROLAB S.R.L.

Av. Keidel 1241, Plaza Huincul,
Neuquen

INTI - CEMPAT

Mercado concentrador de la Provincia
de Neuquén
Ruta Prov. nº 7 - Km 5
Neuquén

PETROLERA SANTA FE

Ruta Provincial 7 - km 4,7 - Parque
Industrial
Neuquén

INTI - DPNM

Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires

PROFERTIL S.A.

Zona Cangrejales s/n
Ing. White, Buenos Aires

LAIAP S.R.L.

Calle 1
Campamento 1 - Plaza Huincul
Neuquén

REPSOL Y.P.F. S.A.

U. E. Loma de La Lata
Talero 360
Neuquén

REPSOL Y.P.F. S.A.

Planta Mega
Neuquén

1. INTRODUCCION

Para garantizar la calidad de las mediciones analíticas es necesario prestar, entre otras cosas, especial atención a los equipos de medición. Para ello conviene realizar verificaciones periódicas de su funcionamiento, como lo aconsejan las buenas prácticas de laboratorio, la guía ISO 17025 o sus equivalentes.

El uso correcto, el mantenimiento periódico, la limpieza y calibración no necesariamente aseguran que el funcionamiento sea adecuado, por lo cual es conveniente realizar frecuentes verificaciones del comportamiento. Una manera sencilla de realizarlo es midiendo una muestra de concentración conocida y comprobando que se obtiene un resultado estadísticamente aceptable.

En este contexto hemos querido ofrecer un ejercicio de intercomparación para aquellos laboratorios que analizan gas natural, considerando además la necesidad de garantizar la comparabilidad de las mediciones que caracterizan a un producto de comercialización masiva.

Si bien se solicitó a los participantes que consignaran el cálculo del poder calorífico, en este ejercicio se evaluará solamente la capacidad analítica para determinar la composición del gas natural. A modo informativo, se incluye la evaluación estadística de este parámetro siguiendo el mismo procedimiento utilizado para los valores de la composición.

La organización de este ensayo y el análisis de los resultados estuvo a cargo de la Dra. Celia Puglisi y de la Lic. Liliana Castro

2. MUESTRA ENVIADA

La muestra enviada consistió en un cilindro con una mezcla sintética de composición aproximada a la del gas natural preparada por la firma AGA S.A. Los valores nominales de las concentraciones de los componentes de la misma, pueden verse en el certificado de análisis que se adjunta.

Dicha muestra recorrió, en primer término, los laboratorios participantes de la Ciudad de Buenos Aires y de la Provincia de Buenos Aires, luego fue trasladado a la Provincia de Neuquén donde se continuó con su medición, para luego finalizar en Mendoza. Al finalizar las mediciones, el cilindro fue nuevamente analizado por el fabricante a fin de verificar la estabilidad de la mezcla, no obteniéndose diferencias estadísticamente significativas con la composición de la mezcla original.

2.1 Valores Nominales

Los valores nominales de las concentraciones de los componentes de la muestra enviada pueden observarse en la siguiente tabla:

Componente	Valor nominal (%mol)*
etano	3,984
propano	1,004
nitrógeno	1,503
n-butano	0,300
iso butano	0,298
n-pentano	0,075
iso pentano	0,076
n-hexano	0,040
CO₂	1,009
metano	91,713

* n° de moles del componente i: n_i
n° de moles totales: n
% mol: $(n_i / n) \times 100$

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

3.1. Métodos de ensayo

La técnica utilizada fue cromatografía gaseosa (GC).

3.1.1. Condiciones cromatográficas

Los laboratorios emplearon distintas condiciones cromatográficas, las cuales se detallan en la Tabla 1.

3.2. Datos enviados por los participantes

Se asignó un número a cada participante. Se aclara que algunos participantes presentaron datos provenientes de más de un laboratorio o equipo de medición.

Los datos enviados por los participantes pueden verse en la Tabla 2.

El número de cifras con las que se consignan los resultados y las unidades correspondientes figuran tal como fueron informadas por los participantes.

El valor de la composición del componente metano puede estimarse de dos maneras posibles:

- Se mide el área del componente metano en el cromatograma y se la refiere al valor de metano consignado en el certificado del material de referencia.
- No se mide el área y se calcula por diferencia.

En este ejercicio no se cuenta con la información necesaria para decidir cual fue el método utilizado para asignar el valor de la composición del componente metano, pero se procedió a realizar la evaluación de modo similar al de los demás componentes.

En los gráficos 1 a 10 se puede observar la distribución de los valores promedio obtenidos por cada laboratorio para cada componente analizado.

Se indica además el valor medio interlaboratorio y la desviación estándar interlaboratorio obtenidos aplicando el procedimiento estadístico descrito en el ítem 5. El valor de referencia corresponde al valor que se encuentra en el certificado del material muestra.

TABLA 1
Condiciones cromatográficas

Equipo	INYECCION			COLUMNAS		CARRIER		DETECTOR		CALIBRACION
	T (°C)	Tipo	Vol. muestra (ml)	T (°C)	Tipo	Tipo	Caudal (ml/min)	T (°C)	Tipo	Material de referencia
Hewlett Packard 6890 Plus	200	Manual	0,25	rampa de 90 a 50	Porapack Tamiz molecular DC 2000 Pona(Metil Xilosano)	Helio	Capilar: 0,2 Rellenas: 71,5	250 275	TCD FID	Linde
Hewlett Packard 5890 Serie II	120	Manual	0,25	90	Porapack Q Tamiz molecular DC 2000 Cromosorb	Helio	22	90	TCD	Matheson Gas Product
Shimadzu GC 8A	150	Manual	1	90	No indica	Helio	No indica	150	TCD	AGA
Hewlett Packard 6890	250	Manual	0,25	rampa de 35 a 200	Pona HP	Helio	0,6	150 230	Masa	Air Products and Chemicals Inc.
Hewlett Packard 5890 Serie II	66 y 130	Manual	0,25	rampa de 110 a 130	Porapack Q Tamiz molecular DC 2000 Pona	Hidrogeno	56	250 300	TCD FID	Air Products
Hewlett Packard 5890 Series II	No indica	Manual	0,5	90	Molecular sieve 13X,45/60 Haysesep Q 80/100 25% DC 200 ON Paw 80/100	Helio	65,2	200	TCD	Air Products and Chemicals Inc.
Hewlett Packard 6890 A	60	Manual	No indica	60	Sebaconitrilo Tamiz molecular	Helio	31	250	TCD	AGA
ONIX 6801 (on line)	60 y 103	Automática	No indica	60 y 103	OV 1 PORA PLOTU	Helio	No indica	60 y 103	TCD	Matheson AGA

TABLA 1 (Continuación)
Condiciones cromatográficas

Equipo	INYECCION			COLUMNAS		CARRIER		DETECTOR		CALIBRACION
	T (°C)	Tipo	Vol. muestra (ml)	T (°C)	Tipo	Tipo	Caudal (ml/min)	T (°C)	Tipo	Material de referencia
Hewlett Packard 5890 Series II	110 y 130	Manual	0,25	Rampa de 115 a 50	Porapack Tamiz molecular DC 2000 Pona	Helio	Capilar: 1 Empacadas:4 5	250 300	TCD FID	Air Products
Perkin Elmer Autosystem XL	80	Manual	0,25	Rampa de 80 a 190	Carboxen 1010 Plot Capilar PE Alumina	Helio	Capilar:30 PE Alumina: 4	250 300	TCD FID	AGA
Hewlett Packard 6890	140	Manual	0,25	Rampa de 80 a 120	Porapack Q Tamiz molecular DC 2000 Pona	Helio	No indica	202 275	TCD FID	Linde
Yokogawa GC 1000 E	80	Automática	0,36	80	Haysesep N 80/100 3 15% OV 101 on Cromosorb PAW DMCS mesh 80/100	Helio	440	80	TCD	Matheson
ONIX 6801 (on line)	No indica	Automática	No indica	80 y 51	2 columnas rellenas	Helio	No indica	51 80	TCD	Matheson AGA
Hewlett Packard 6890 Plus	200	Manual	0,025	80	Porapack N Tamiz molecular DC 2000 Pona	Helio	Capilar: 19 cm/seg	202 275	TCD FID	Air Products

TABLA 2
Datos enviados por los participantes

n° part.	n° ensayo	Componente	Serie 1				Serie 2				Serie 3				
			Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	
101	1	CO ₂	1,085	1,074	1,084	1,081	1,087	1,079	1,078	1,081	1,084	1,079	1,075	1,079	
		Etano	4,063	4,044	4,055	4,054	4,061	4,074	4,077	4,071	4,052	4,070	4,076	4,066	
		Nitrógeno	1,621	1,578	1,579	1,593	1,564	1,563	1,549	1,559	1,546	1,546	1,535	1,542	
		Metano	91,435	91,506	91,481	91,474	91,482	91,475	91,483	91,480	91,521	91,500	91,502	91,507	
		Propano	1,016	1,016	1,017	1,016	1,021	1,023	1,025	1,023	1,015	1,020	1,025	1,020	
		n butano	0,293	0,294	0,294	0,294	0,295	0,296	0,297	0,296	0,293	0,295	0,297	0,295	
		iso butano	0,299	0,300	0,300	0,300	0,301	0,302	0,302	0,302	0,299	0,301	0,302	0,301	
		n pentano	0,074	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
		iso pentano	0,074	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
		n hexano	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039
		P. calorífico		9333,3437 Kcal/m ³				9339,5136 Kcal/m ³				9340,0012 Kcal/m ³			
102	2	CO ₂	0,999	0,999	1,000	0,999	1,002	1,002	1,002	1,002	0,999	1,001	1,000	1,000	
		Etano	4,002	4,000	3,999	4,000	4,001	4,005	4,007	4,005	4,002	4,003	4,000	4,002	
		Nitrógeno	1,476	1,475	1,481	1,477	1,485	1,483	1,466	1,478	1,462	1,467	1,463	1,464	
		Metano	91,710	91,715	91,709	91,711	91,700	91,698	91,707	91,700	91,723	91,716	91,725	91,721	
		Propano	0,996	0,999	0,998	0,998	0,999	0,999	1,001	1,000	1,001	0,999	0,999	1,000	
		n butano	0,299	0,301	0,300	0,300	0,301	0,300	0,302	0,301	0,300	0,300	0,300	0,300	
		iso butano	0,312	0,305	0,306	0,308	0,306	0,307	0,306	0,307	0,307	0,307	0,307	0,307	
		n pentano	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083	0,084	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083	
		iso pentano	0,084	0,083	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	
		n hexano	0,040	0,040	0,040	0,040	0,039	0,039	0,040	0,040	0,039	0,040	0,040	0,040	
		P. calorífico		9393 Kcal/m ³				9393 Kcal/m ³				9394 Kcal/m ³			
103	3	CO ₂	1,003	0,999	1,003	1,002	1,000	1,004	1,000	1,001	1,004	1,000	1,004	1,003	
		Etano	4,008	4,001	4,007	4,005	3,999	4,008	3,997	4,001	4,009	3,999	4,012	4,007	
		Nitrógeno	1,511	1,519	1,508	1,513	1,517	1,512	1,520	1,516	1,513	1,519	1,511	1,514	
		Metano	91,683	91,688	91,693	91,688	91,689	91,682	91,689	91,687	91,682	91,690	91,683	91,685	
		Propano	1,007	1,010	1,006	1,008	1,008	1,006	1,008	1,007	1,006	1,009	1,006	1,007	
		n butano	0,298	0,296	0,297	0,297	0,296	0,298	0,296	0,297	0,298	0,296	0,298	0,297	
		iso butano	0,299	0,298	0,298	0,298	0,299	0,299	0,298	0,299	0,298	0,298	0,298	0,298	
		n pentano	0,074	0,073	0,072	0,073	0,075	0,073	0,073	0,074	0,073	0,072	0,071	0,072	
		iso pentano	0,072	0,071	0,072	0,072	0,073	0,073	0,074	0,073	0,072	0,072	0,072	0,072	
		n hexano	0,045	0,045	0,044	0,045	0,044	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	
		P. calorífico		39,337 MJ/m ³				39,337 MJ/m ³				39,336 MJ/m ³			

TABLA 2
Datos enviados por los participantes (Cont.)

n° part.	n° ensayo	Componente	Serie 1				Serie 2				Serie 3			
			Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio
103	4	CO ₂	0,967	0,966	0,967	0,967	0,966	0,968	0,967	0,967	0,967	0,966	0,966	0,966
		Etano	3,920	3,914	3,919	3,918	3,914	3,919	3,914	3,916	3,920	3,915	3,919	3,918
		Nitrógeno	1,427	1,421	1,420	1,423	1,417	1,418	1,416	1,417	1,418	1,416	1,417	1,416
		Metano	91,976	91,996	91,982	91,985	91,998	91,985	91,997	91,993	91,984	91,997	91,987	91,989
		Propano	0,968	0,962	0,969	0,966	0,963	0,968	0,963	0,965	0,969	0,963	0,968	0,967
		n butano	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284	0,284
		iso butano	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285	0,285
		n pentano	0,073	0,073	0,074	0,073	0,073	0,073	0,074	0,073	0,073	0,074	0,074	0,074
		iso pentano	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070
		n hexano	0,030	0,031	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030
		P. calorífico	39,275 MJ/m ³				39,275 MJ/m ³				39,279 MJ/m ³			
103	5	CO ₂	0,98	0,976	0,977	0,978	0,974	0,976	0,976	0,975	0,974	0,976	0,976	0,975
		Etano	3,99	3,985	3,992	3,989	3,985	3,999	3,99	3,991	3,991	3,991	3,993	3,992
		Nitrógeno	1,456	1,444	1,438	1,446	1,433	1,43	1,427	1,43	1,425	1,424	1,421	1,423
		Metano	91,764	91,785	91,786	91,778	91,796	91,783	91,725	91,768	91,727	91,726	91,798	91,75
		Propano	1,012	1,012	1,01	1,011	1,012	1,012	1,012	1,012	1,013	1,013	1,012	1,013
		n butano	0,305	0,305	0,304	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305	0,305
		iso butano	0,301	0,301	0,301	0,301	0,302	0,302	0,302	0,302	0,302	0,302	0,302	0,302
		n pentano	0,075	0,075	0,075	0,075	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076
		iso pentano	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
		n hexano	0,045	0,042	0,045	0,044	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042
		P. calorífico	9395,5 Kcal/m ³				9394,9 Kcal/m ³				9393,6 Kcal/m ³			
103	6	CO ₂	1,022	1,022	1,024	1,023	1,011	1,009	1,009	1,010	1,008	1,011	1,019	1,013
		Etano	4,031	4,030	4,036	4,032	3,988	3,979	3,978	3,982	3,975	3,986	4,015	3,992
		Nitrógeno	1,539	1,519	1,555	1,538	1,505	1,513	1,527	1,515	1,514	1,493	1,509	1,505
		Metano	91,587	91,589	91,544	91,573	91,684	91,665	91,672	91,674	91,696	91,702	91,650	91,683
		Propano	1,020	1,039	1,038	1,032	1,016	1,035	1,018	1,023	1,017	1,014	1,014	1,015
		n butano	0,306	0,305	0,306	0,306	0,304	0,305	0,305	0,305	0,302	0,303	0,303	0,303
		iso butano	0,303	0,303	0,304	0,303	0,300	0,303	0,302	0,302	0,301	0,301	0,299	0,300
		n pentano	0,076	0,077	0,077	0,077	0,077	0,075	0,077	0,076	0,075	0,076	0,076	0,076
		iso pentano	0,072	0,071	0,072	0,072	0,072	0,071	0,071	0,071	0,072	0,071	0,072	0,072
		n hexano	0,044	0,045	0,044	0,044	0,043	0,045	0,041	0,043	0,040	0,043	0,043	0,042
		P. calorífico	9388,7 Kcal/m ³				9386,1 Kcal/m ³				9385,5 Kcal/m ³			

TABLA 2
Datos enviados por los participantes (Cont.)

n° part.	n° ensayo	Componente	Serie 1				Serie 2				Serie 3			
			Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio
103	7	CO ₂	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,002	1,001	0,999	1,000	1,000	1,000
		Etano	3,996	4,000	4,004	4,000	3,999	3,999	4,001	4,000	3,994	4,001	4,001	3,999
		Nitrógeno	1,548	1,527	1,517	1,531	1,509	1,505	1,502	1,505	1,498	1,495	1,498	1,497
		Metano	91,691	91,709	91,715	91,705	91,728	91,732	91,731	91,730	91,739	91,741	91,735	91,738
		Propano	0,989	0,989	0,988	0,989	0,988	0,988	0,988	0,988	0,991	0,987	0,989	0,989
		n butano	0,294	0,294	0,294	0,294	0,294	0,294	0,294	0,294	0,295	0,294	0,294	0,294
		iso butano	0,295	0,295	0,295	0,295	0,295	0,295	0,295	0,295	0,296	0,295	0,295	0,295
		n pentano	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,075	0,074	0,075	0,074
		iso pentano	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073	0,073
		n hexano	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040
		P. calorífico	9338,44 Kcal/m ³				9340,56 Kcal/m ³				9341,61 Kcal/m ³			
103	8	CO ₂	1,068	1,070	1,065	1,068	1,074	1,051	1,072	1,066	1,055	1,067	1,058	1,060
		Etano	4,209	4,218	4,194	4,207	4,230	4,173	4,198	4,200	4,190	4,204	4,161	4,185
		Nitrógeno	1,627	1,623	1,615	1,622	1,631	1,600	1,612	1,614	1,610	1,611	1,600	1,607
		Metano	91,177	91,165	91,210	91,185	91,135	91,271	91,197	91,201	91,227	91,192	91,279	91,232
		Propano	1,084	1,086	1,082	1,084	1,090	1,076	1,084	1,083	1,082	1,088	1,074	1,081
		n butano	0,315	0,316	0,314	0,314	0,317	0,313	0,315	0,315	0,315	0,315	0,312	0,314
		iso butano	0,319	0,320	0,319	0,319	0,321	0,317	0,320	0,319	0,319	0,321	0,317	0,319
		n pentano	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,080	0,081	0,081	0,081	0,081	0,080	0,081
		iso pentano	0,076	0,077	0,076	0,076	0,077	0,076	0,077	0,077	0,077	0,077	0,076	0,077
		n hexano	0,044	0,044	0,044	0,044	0,044	0,043	0,044	0,044	0,044	0,044	0,043	0,044
		P. calorífico	9403 Kcal/m ³				9403,8 Kcal/m ³				9406,2 Kcal/m ³			
104	9	CO ₂	0,990	0,991	0,990	0,990	0,990	0,989	0,990	0,990	0,989	0,990	0,991	0,990
		Etano	3,999	4,000	3,998	3,999	4,002	4,000	4,001	4,001	4,001	3,999	4,003	4,001
		Nitrógeno	1,470	1,467	1,470	1,469	1,473	1,472	1,473	1,473	1,476	1,471	1,471	1,473
		Metano	91,858	91,854	91,852	91,855	91,856	91,856	91,849	91,854	91,849	91,857	91,849	91,852
		Propano	0,940	0,943	0,943	0,942	0,937	0,939	0,940	0,939	0,939	0,940	0,941	0,940
		n butano	0,281	0,282	0,282	0,282	0,279	0,282	0,281	0,281	0,281	0,280	0,281	0,281
		iso butano	0,289	0,289	0,289	0,289	0,287	0,288	0,289	0,288	0,289	0,287	0,289	0,288
		n pentano	0,066	0,066	0,067	0,066	0,067	0,066	0,066	0,066	0,066	0,066	0,067	0,066
		iso pentano	0,066	0,066	0,067	0,066	0,066	0,066	0,067	0,066	0,066	0,066	0,067	0,066
		n hexano	0,042	0,041	0,041	0,041	0,042	0,042	0,044	0,043	0,044	0,043	0,040	0,042
		P. calorífico	9370 Kcal/m ³											

TABLA 2
Datos enviados por los participantes (Cont.)

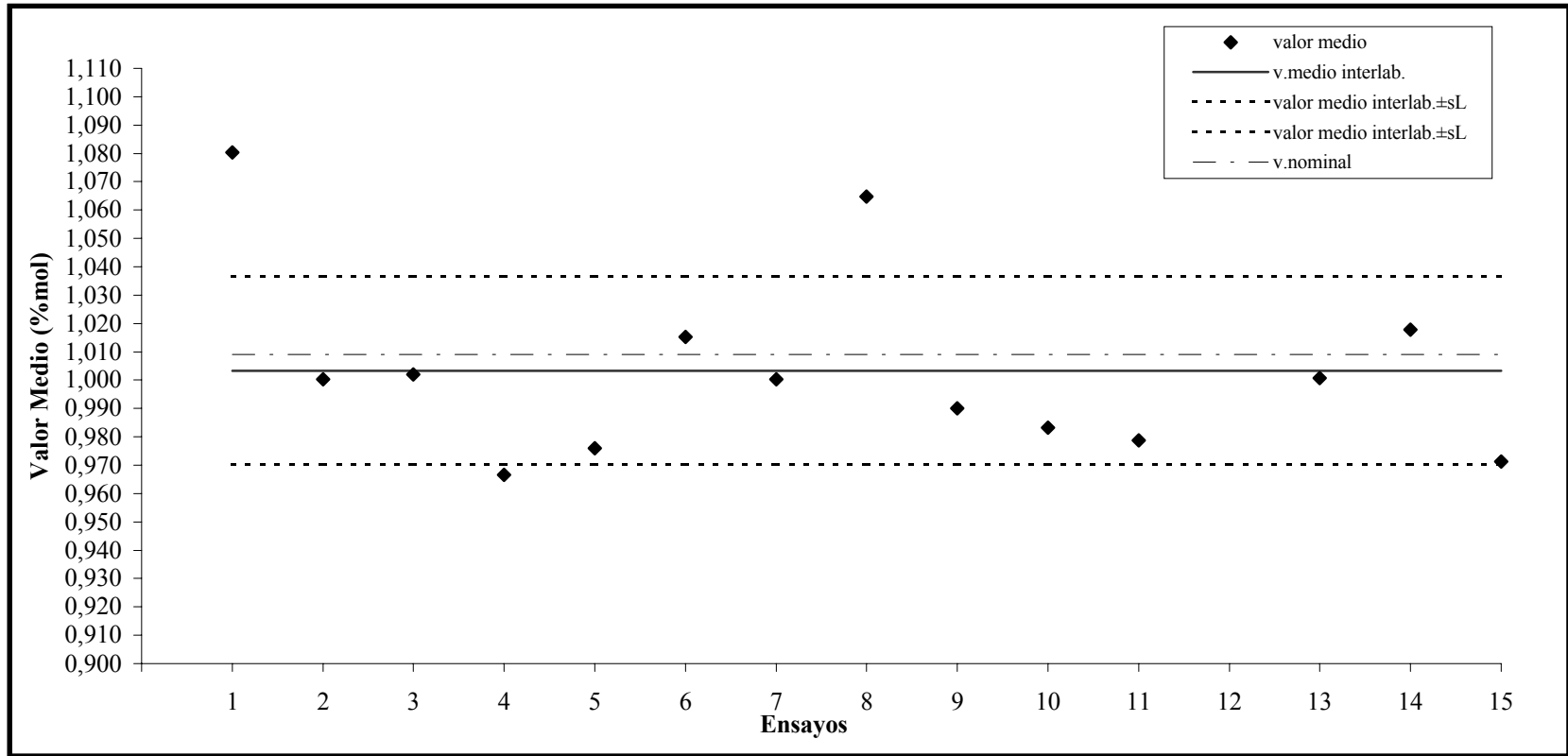
n° part.	n° ensayo	Componente	Serie 1				Serie 2				Serie 3			
			Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio
105	10	CO ₂	0,982	0,986	0,993	0,987	0,959	0,994	0,978	0,977	0,983	0,980	0,995	0,986
		Etano	4,559	4,567	4,581	4,569	4,462	4,578	4,569	4,536	4,588	4,550	4,590	4,576
		Nitrógeno	1,583	1,647	1,670	1,633	1,658	1,701	1,681	1,680	1,688	1,656	1,672	1,672
		Metano	90,882	90,808	90,761	90,817	90,974	90,729	90,776	90,827	90,747	90,834	90,733	90,771
		Propano	1,164	1,159	1,164	1,162	1,136	1,166	1,159	1,154	1,164	1,152	1,169	1,162
		n butano	0,324	0,326	0,325	0,325	0,317	0,325	0,323	0,322	0,324	0,324	0,329	0,326
		iso butano	0,315	0,316	0,315	0,315	0,307	0,315	0,323	0,315	0,315	0,314	0,319	0,316
		n pentano	0,076	0,077	0,076	0,076	0,075	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,077	0,077
		iso pentano	0,076	0,077	0,076	0,076	0,075	0,076	0,076	0,076	0,076	0,076	0,077	0,077
		n hexano	0,038	0,038	0,038	0,038	0,037	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,039	0,038
		P. calorífico	9443 Kcal/m ³				9436 Kcal/m ³				9441 Kcal/m ³			
106	11	CO ₂	0,975	0,981	0,980	0,979	0,975	0,991	0,980	0,982	0,978	0,977	0,971	0,975
		Etano	3,959	3,966	3,972	3,966	3,978	4,047	3,963	3,996	3,966	3,972	3,958	3,965
		Nitrógeno	1,637	1,636	1,642	1,638	1,643	1,725	1,487	1,618	1,630	1,634	1,631	1,632
		Metano	91,638	91,592	91,597	91,509	91,601	91,433	91,800	91,611	91,652	91,640	91,668	91,653
		Propano	0,990	0,992	0,994	0,992	0,995	1,014	0,994	1,001	0,996	0,997	0,995	0,996
		n butano	0,297	0,298	0,298	0,298	0,298	0,303	0,297	0,299	0,298	0,299	0,298	0,298
		iso butano	0,293	0,294	0,295	0,294	0,295	0,300	0,294	0,296	0,295	0,295	0,295	0,295
		n pentano	0,098	0,127	0,107	0,111	0,100	0,072	0,072	0,081	0,071	0,071	0,070	0,071
		iso pentano	0,074	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,074	0,075	0,075	0,075	0,074	0,075
		n hexano	0,039	0,039	0,040	0,039	0,040	0,040	0,039	0,040	0,039	0,040	0,040	0,040
		P. calorífico	9376 Kcal/m ³				9373 Kcal/m ³				9367 Kcal/m ³			
107	12	CO ₂	0,4811	0,4817	0,4800	0,4809	0,4742	0,4789	0,4786	0,4772	0,4783	0,4800	0,4766	0,4783
		Etano	3,9922	4,0054	4,0045	4,0007	3,9989	4,0091	4,0068	4,0049	4,0089	4,0127	4,0110	4,0109
		Nitrógeno	1,5713	1,5835	1,5540	1,5696	1,5455	1,5835	1,5689	1,5660	1,5527	1,5453	1,5553	1,5511
		Metano	92,0556	92,0458	92,0853	92,0622	92,0910	92,0940	92,0982	92,0944	92,1471	92,1768	92,1454	92,1564
		Propano	1,1152	1,0903	1,0788	1,0948	1,1025	1,0422	1,0589	1,0679	1,0273	0,9981	1,0246	1,0167
		n butano	0,2993	0,3034	0,3052	0,3026	0,2993	0,3027	0,3003	0,3008	0,2992	0,3005	0,2997	0,2998
		iso butano	0,2961	0,3015	0,3000	0,2992	0,2975	0,3004	0,2980	0,2986	0,2981	0,2948	0,2967	0,2965
		n pentano	0,0743	0,0741	0,0758	0,0747	0,0758	0,0744	0,0756	0,0753	0,0743	0,0756	0,0756	0,0752
		iso pentano	0,0747	0,0740	0,0762	0,0750	0,0752	0,0744	0,0750	0,0749	0,0737	0,0759	0,0752	0,0749
		n hexano	0,0403	0,0402	0,0409	0,0405	0,0401	0,0405	0,0398	0,0401	0,0406	0,0404	0,0399	0,0403
		P. calorífico	9439 Kcal/m ³				9436 Kcal/m ³				9429 Kcal/m ³			

TABLA 2
Datos enviados por los participantes (Cont.)

n° part.	n° ensayo	Componente	Serie 1				Serie 2				Serie 3			
			Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Promedio
108	13	CO ₂	1,000	1,001	1,001	1,001	0,999	1,001	1,002	1,000	1,000	1,001	1,001	1,001
		Etano	3,966	3,966	3,965	3,966	3,967	3,964	3,967	3,966	3,966	3,965	3,966	3,966
		Nitrógeno	1,491	1,488	1,486	1,489	1,489	1,490	1,488	1,489	1,498	1,497	1,496	1,497
		Metano	91,87	91,83	91,83	91,85	91,84	91,81	91,82	91,82	91,87	91,90	91,86	91,88
		Propano	1,006	1,006	1,006	1,006	1,006	1,006	1,006	1,006	1,007	1,008	1,008	1,008
		n butano	0,2993	0,2997	0,2994	0,2995	0,3005	0,2997	0,3006	0,3003	0,3019	0,3018	0,3021	0,3019
		iso butano	0,2977	0,2973	0,2972	0,2974	0,2980	0,2973	0,2980	0,2978	0,2979	0,2978	0,2979	0,2978
		n pentano	0,0830	0,0823	0,0825	0,0826	0,0815	0,0814	0,0807	0,0812	0,0818	0,0812	0,0803	0,0811
		iso pentano	0,0785	0,0774	0,0775	0,0778	0,0766	0,0768	0,0768	0,0767	0,0771	0,0766	0,0766	0,0768
		n hexano	0,0392	0,0391	0,0390	0,0391	0,0390	0,0390	0,0390	0,0390	0,0394	0,0394	0,0394	0,0394
		P. calorífico	9396 Kcal/m ³				9393 Kcal/m ³				9399 Kcal/m ³			
109	14	CO ₂	0,976	1,016	1,052	1,015	1,048	0,978	1,043	1,023	1,053	0,979	----	1,016
		Etano	3,986	4,181	4,321	4,163	4,331	3,984	4,292	4,202	4,339	4,014	----	4,177
		Nitrógeno*	2,249*	2,06*	1,663	1,991	1,634	2,634*	1,726	1,998	1,602	1,517	----	1,560
		Metano	91,018	90,956	91,215	91,063	91,24	90,539	91,188	90,989	91,271	91,87	----	91,571
		Propano	0,874	0,917	0,94	0,910	0,94	0,874	0,933	0,916	0,934	0,872	----	0,903
		n butano	0,305	0,318	0,327	0,317	0,328	0,308	0,326	0,321	0,326	0,307	----	0,317
		iso butano	0,288	0,301	0,308	0,299	0,31	0,29	0,308	0,303	0,312	0,29	----	0,301
		n pentano	0,074	0,077	0,079	0,077	0,079	0,074	0,078	0,077	0,08	0,074	----	0,077
		iso pentano	0,074	0,078	0,079	0,077	0,08	0,074	0,079	0,078	0,08	0,075	----	0,078
		n hexano	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
		P. calorífico	9844,92 Kcal/m ³											
110	15	CO ₂	0,972	0,972	0,972	0,972	0,970	0,969	0,969	0,969	0,972	0,973	0,973	0,973
		Etano	3,852	3,908	3,918	3,893	3,925	3,923	3,917	3,922	3,919	3,934	3,927	3,927
		Nitrógeno	1,422	1,406	1,406	1,411	1,409	1,435	1,414	1,419	1,407	1,407	1,407	1,407
		Metano	91,985	91,943	91,937	91,955	91,932	91,927	91,939	91,933	91,939	91,914	91,928	91,927
		Propano	0,988	0,988	0,987	0,988	0,985	0,981	0,984	0,983	0,986	0,988	0,987	0,987
		n butano	0,298	0,298	0,298	0,298	0,297	0,293	0,296	0,295	0,297	0,299	0,297	0,298
		iso butano	0,296	0,296	0,296	0,296	0,295	0,293	0,295	0,294	0,295	0,296	0,296	0,296
		n pentano	0,074	0,075	0,074	0,074	0,071	0,074	0,073	0,073	0,074	0,075	0,073	0,074
		iso pentano	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,072	0,073	0,073	0,074	0,074	0,074	0,074
		n hexano	0,039	0,040	0,039	0,039	0,039	0,036	0,039	0,038	0,039	0,040	0,038	0,039
		P. calorífico	9387 Kcal/m ³				9386 Kcal/m ³				9389 Kcal/m ³			

* El participante detectó una contaminación con aire en su sistema.

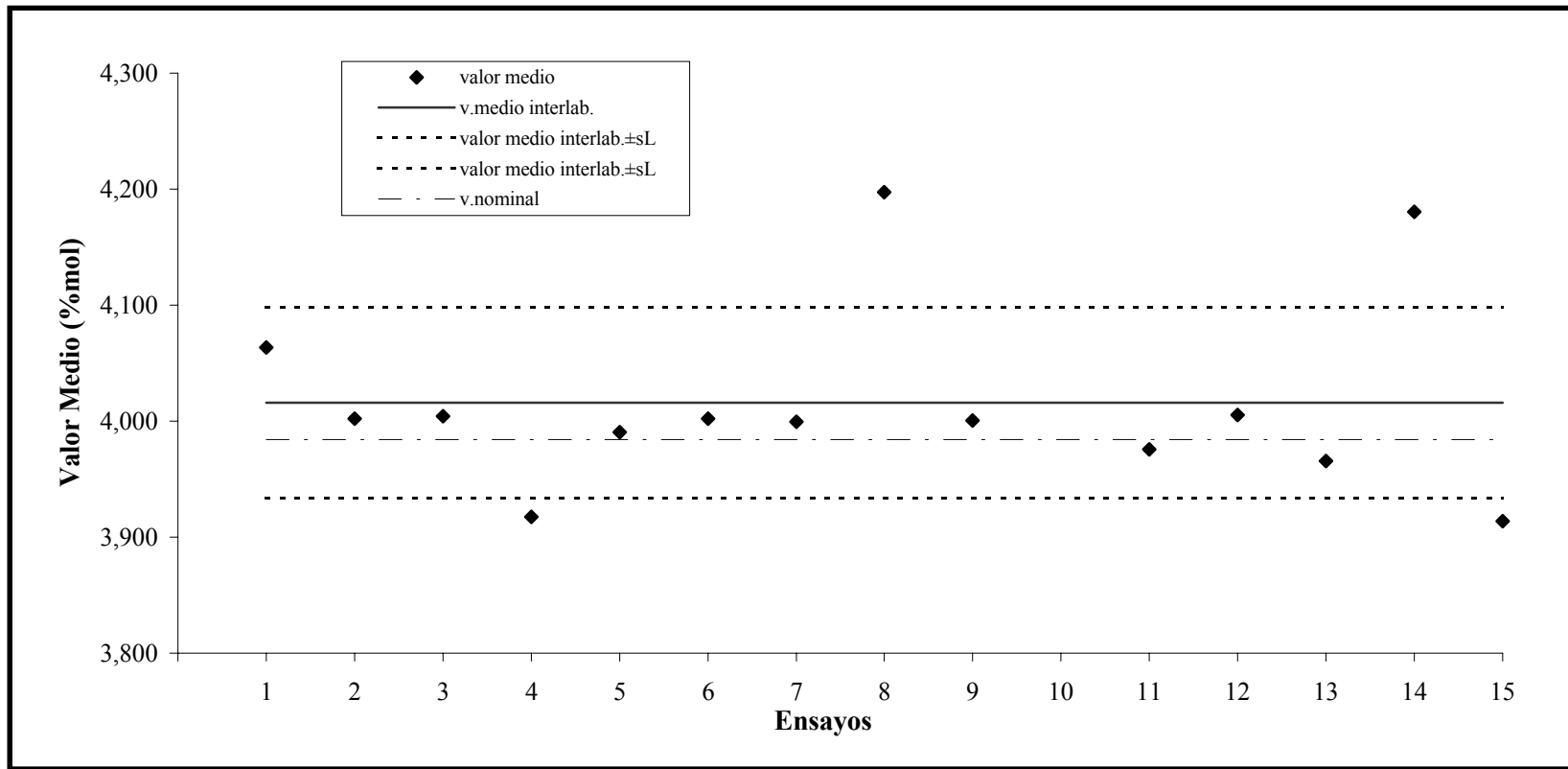
Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - CO₂



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (%mol)
12	0,479

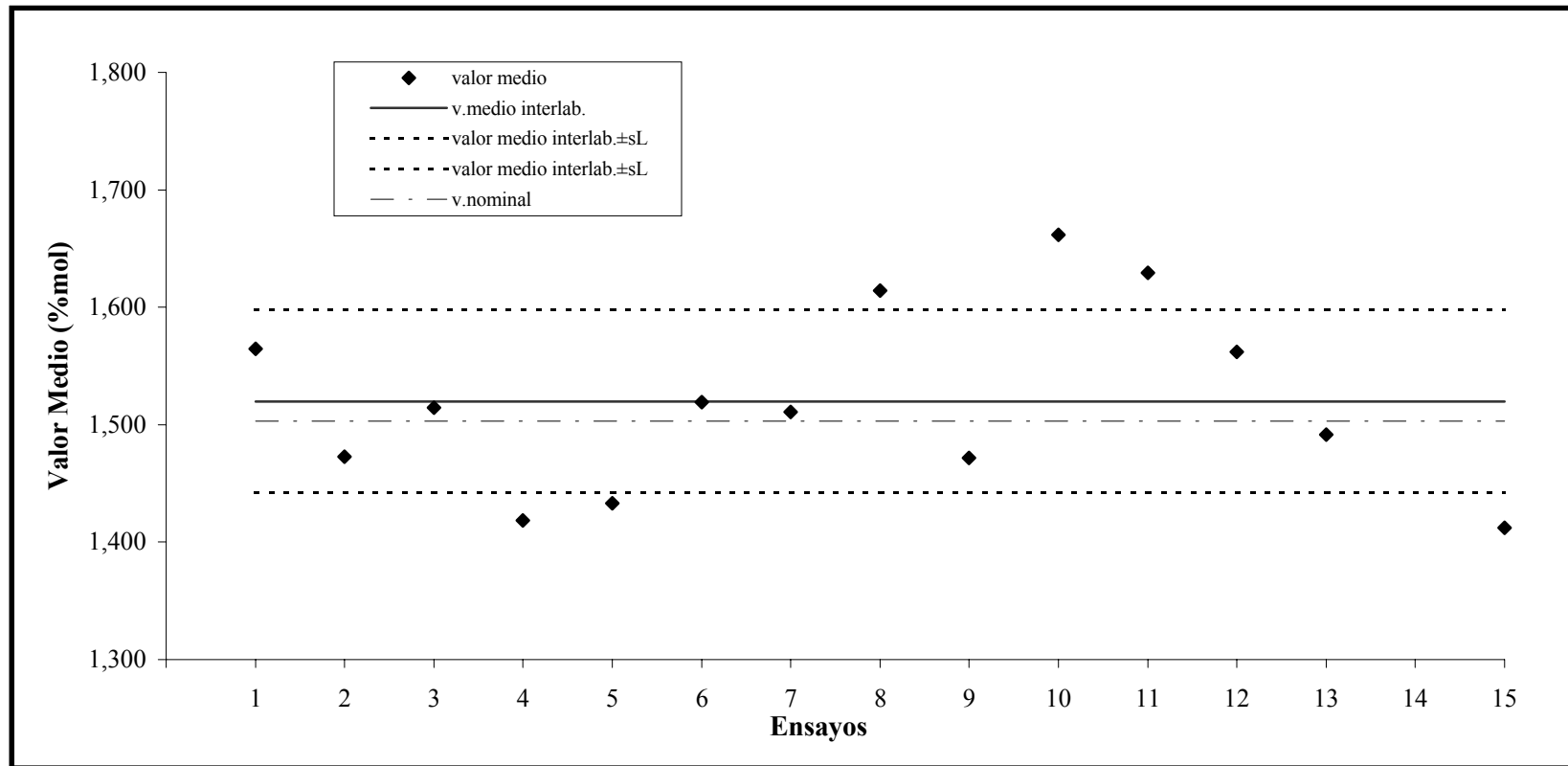
Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Etano



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (%mol)
10	4,56

Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - N₂



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (%mol)
14	1,849

Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Metano

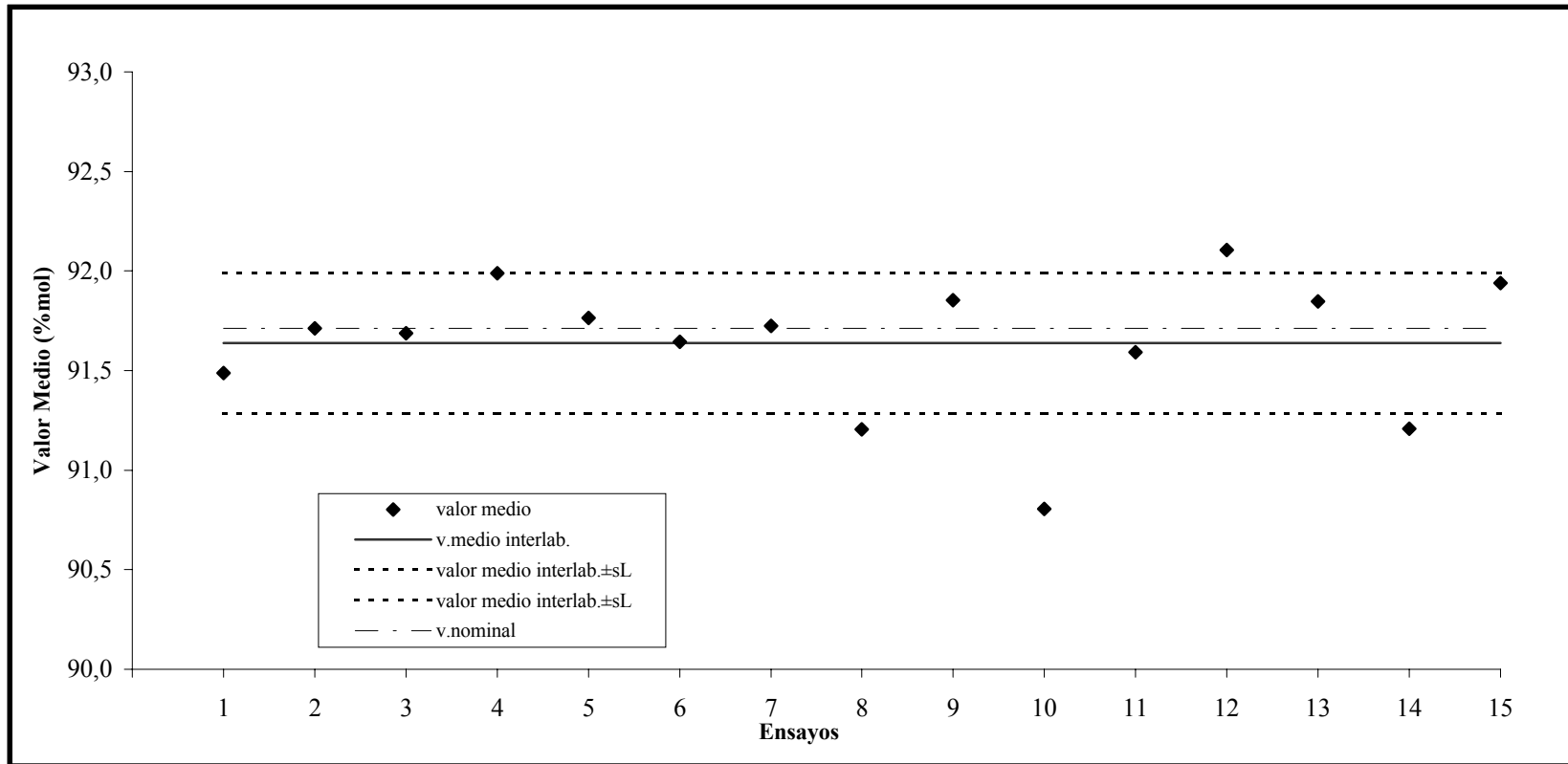


Gráfico 5
Datos enviados por los participantes - Propano

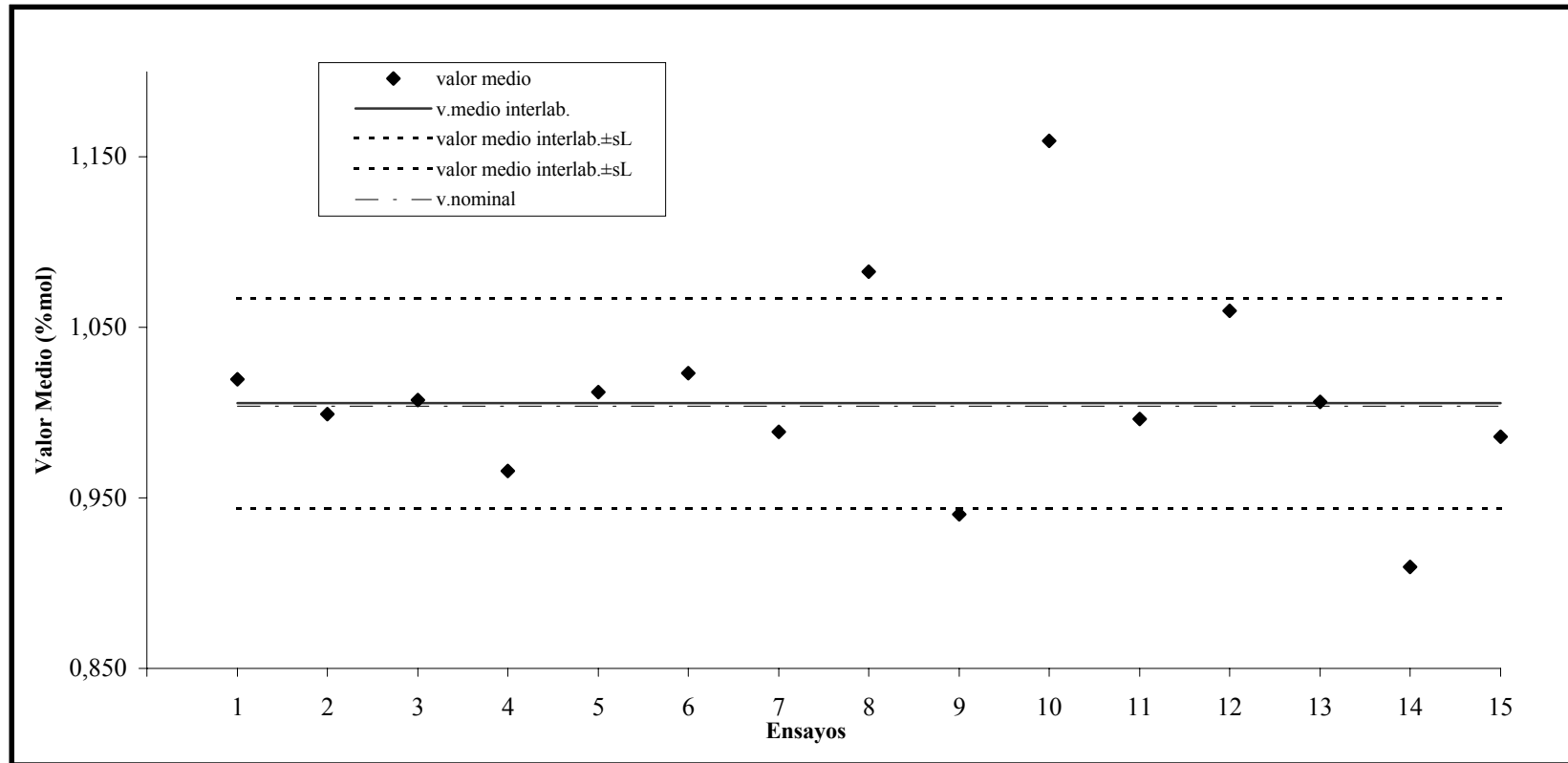


Gráfico 6
Datos enviados por los participantes - n butano

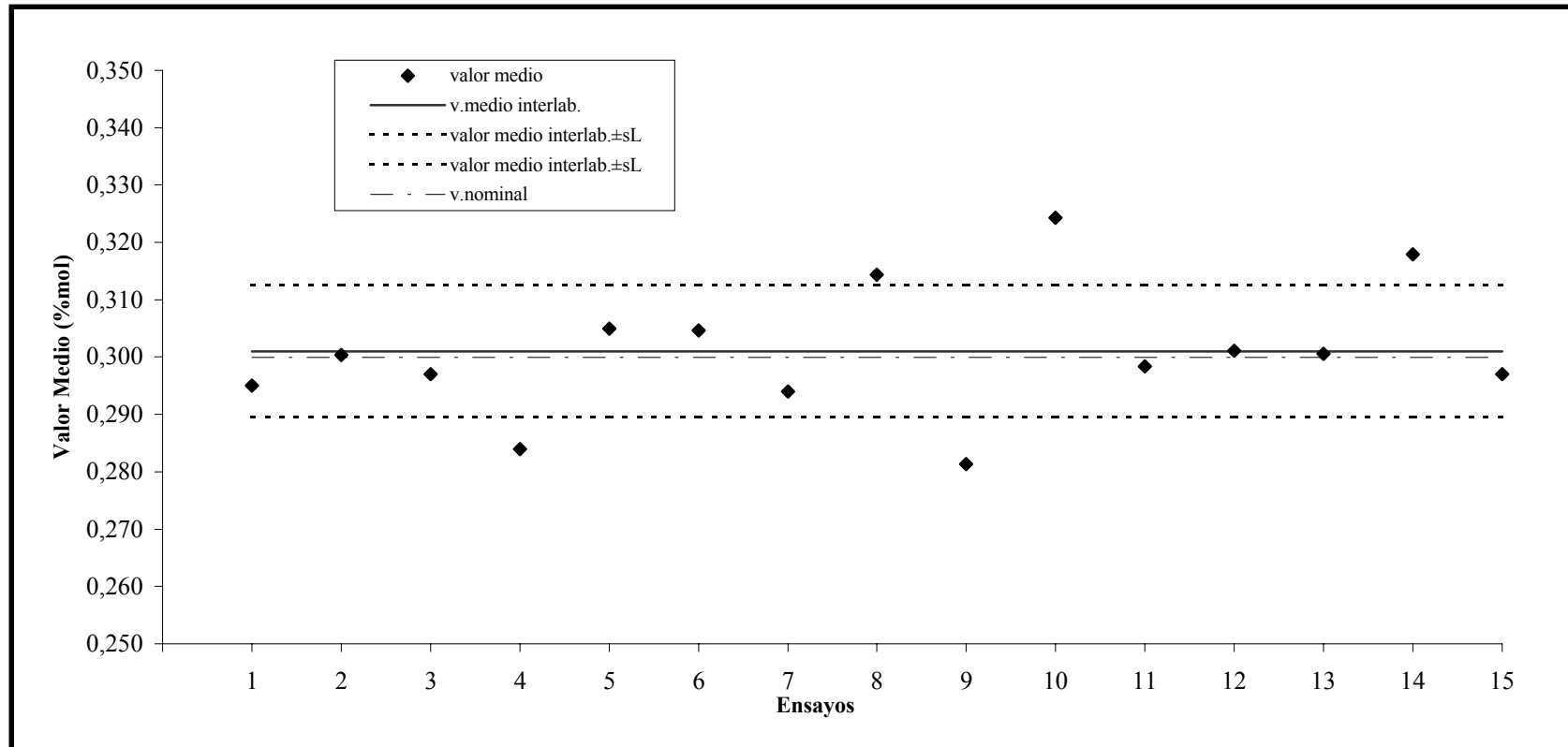


Gráfico 7
Datos enviados por los participantes - iso butano

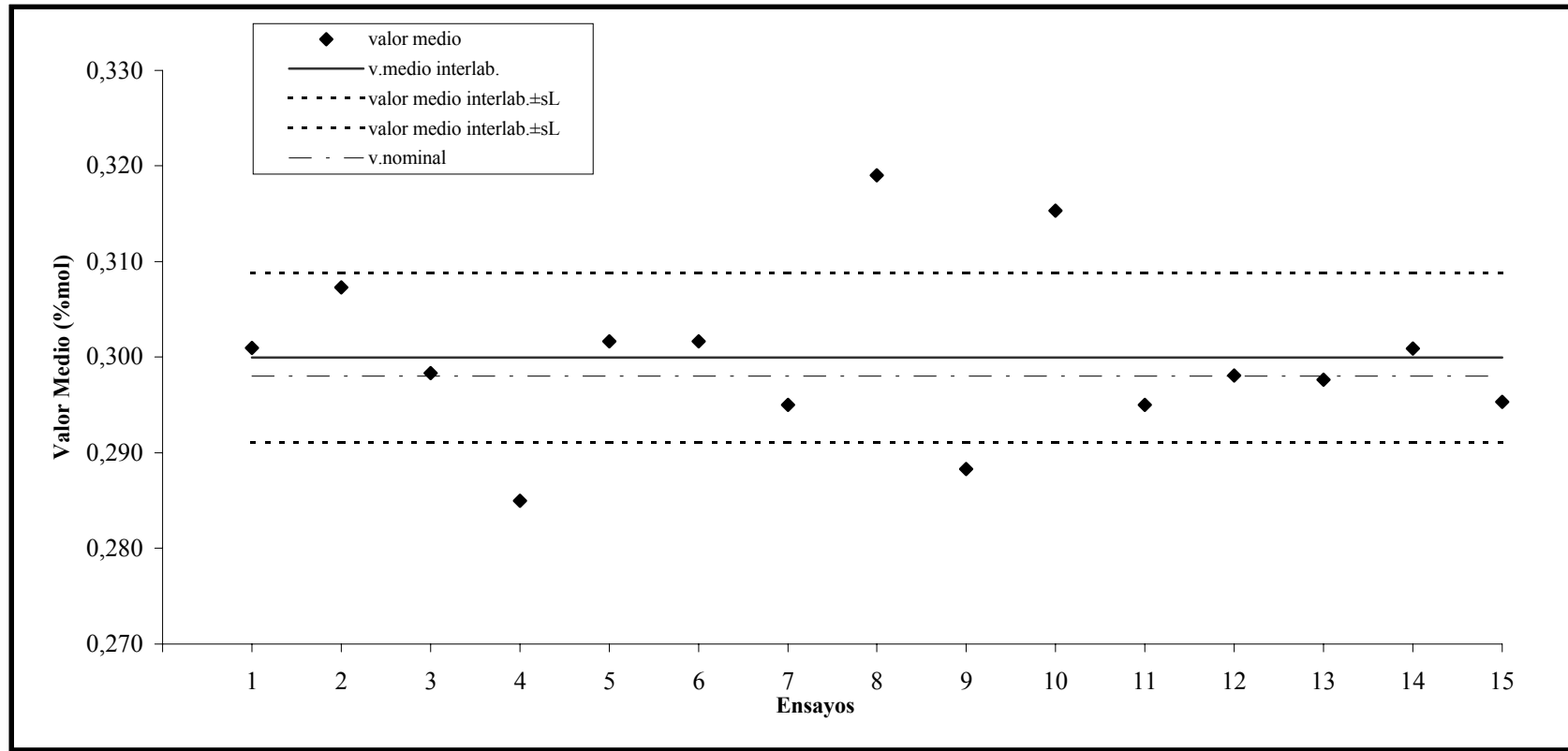


Gráfico 8
Datos enviados por los participantes - n pentano

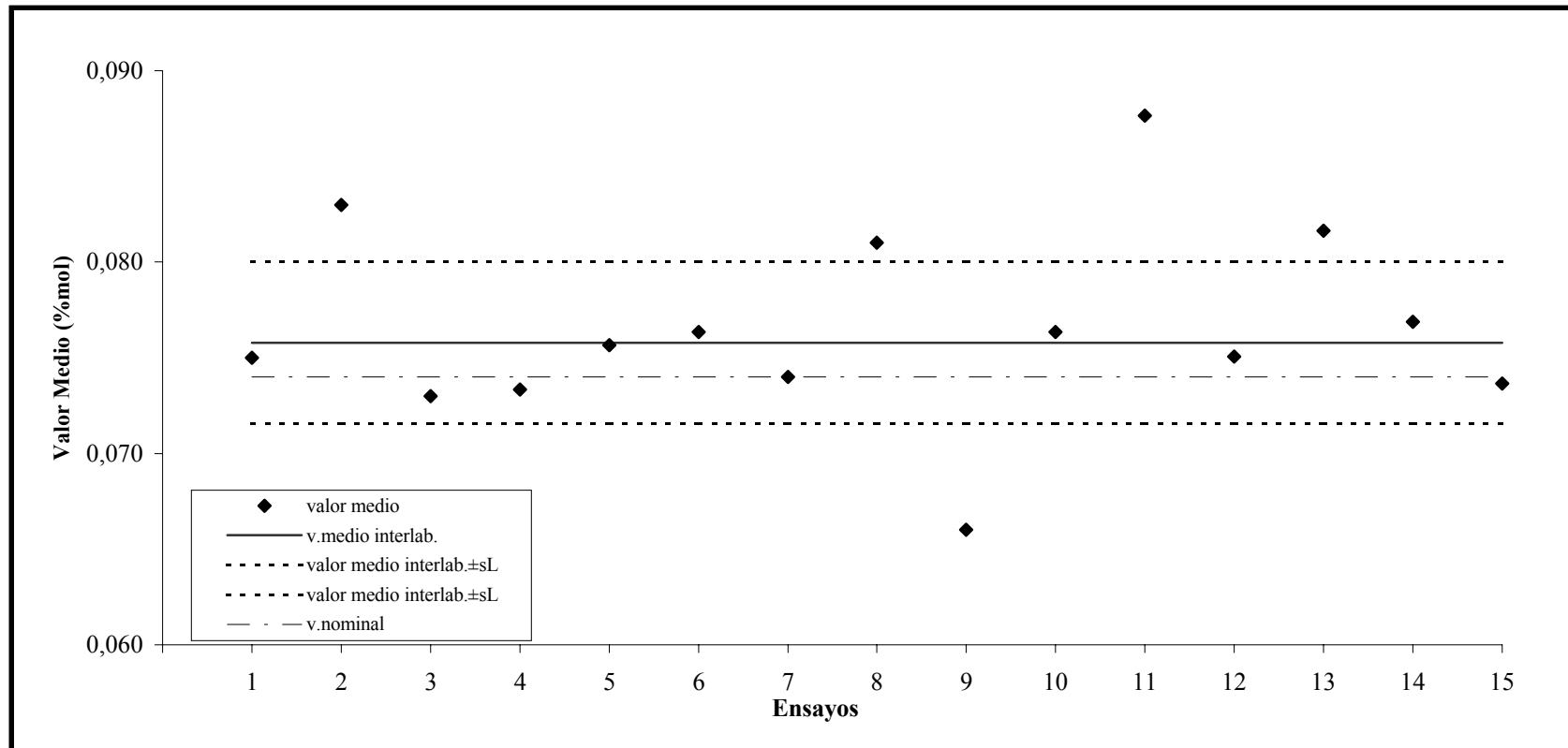


Gráfico 9
Datos enviados por los participantes - iso pentano

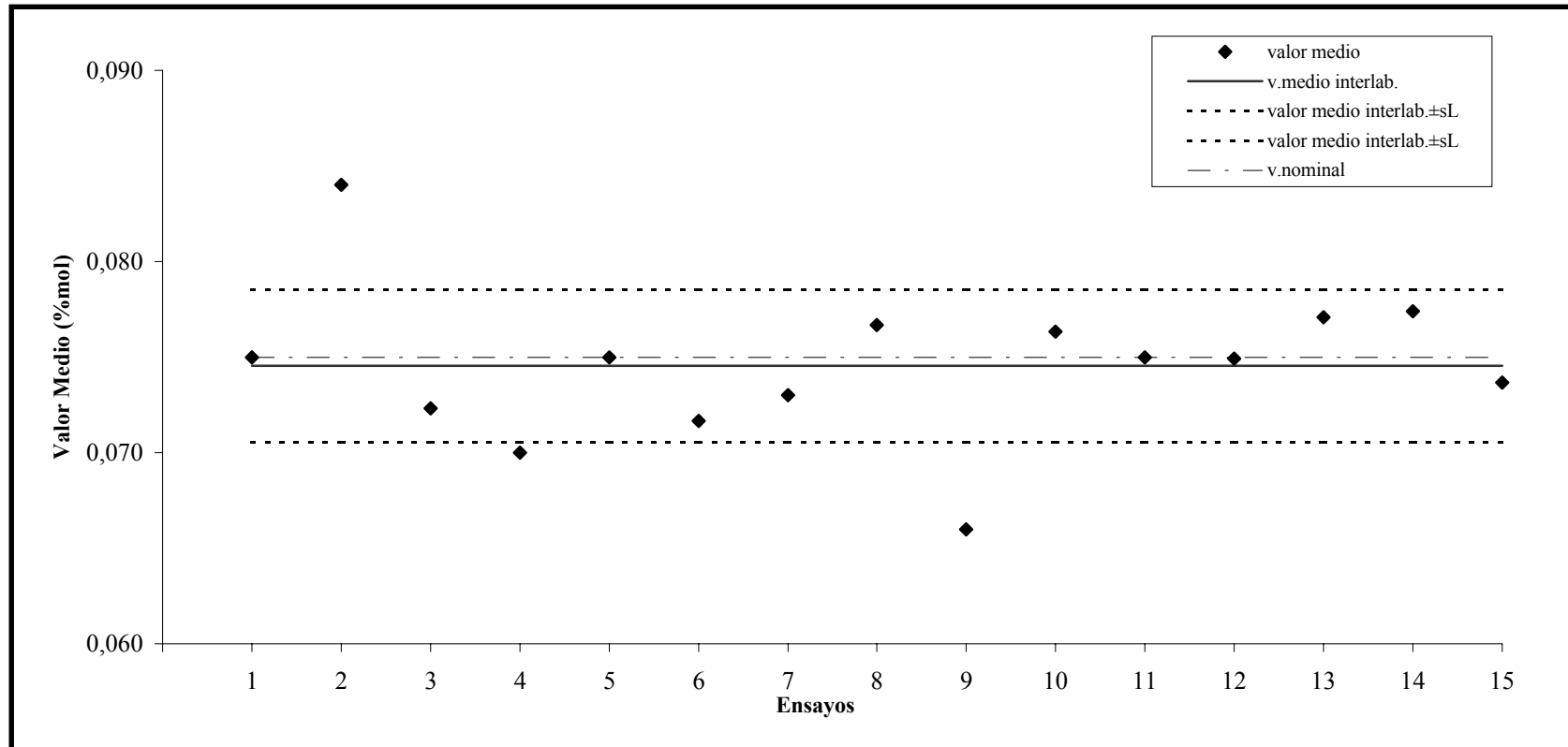
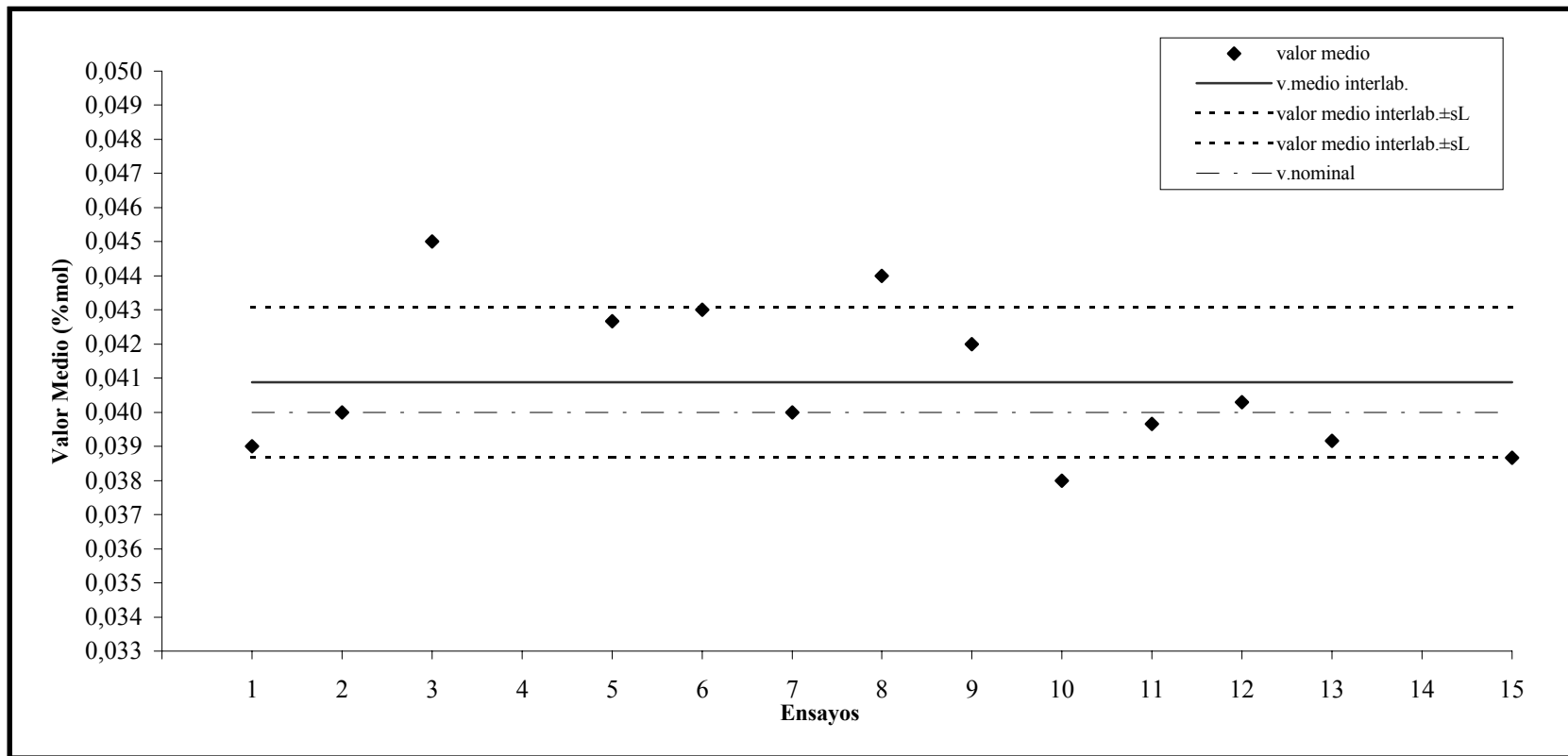


Gráfico 10
Datos enviados por los participantes - n hexano



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (%mol)
4	0,030

4. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la Bibliografía.

Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro “z”, definido de la siguiente manera:

$$z = (x_{1/2} - x_{ref}) / s_L$$

Donde:

$$x_{1/2} = \text{promedio para cada laboratorio} = \sum x_i / r$$

x_{ref} = valor asignado a la concentración de los analitos de la muestra enviada (valor normalizado consignado en el certificado).

r = número de replicados informados

s_L = desviación estándar (estimador de la reproducibilidad o variancia entre laboratorios)

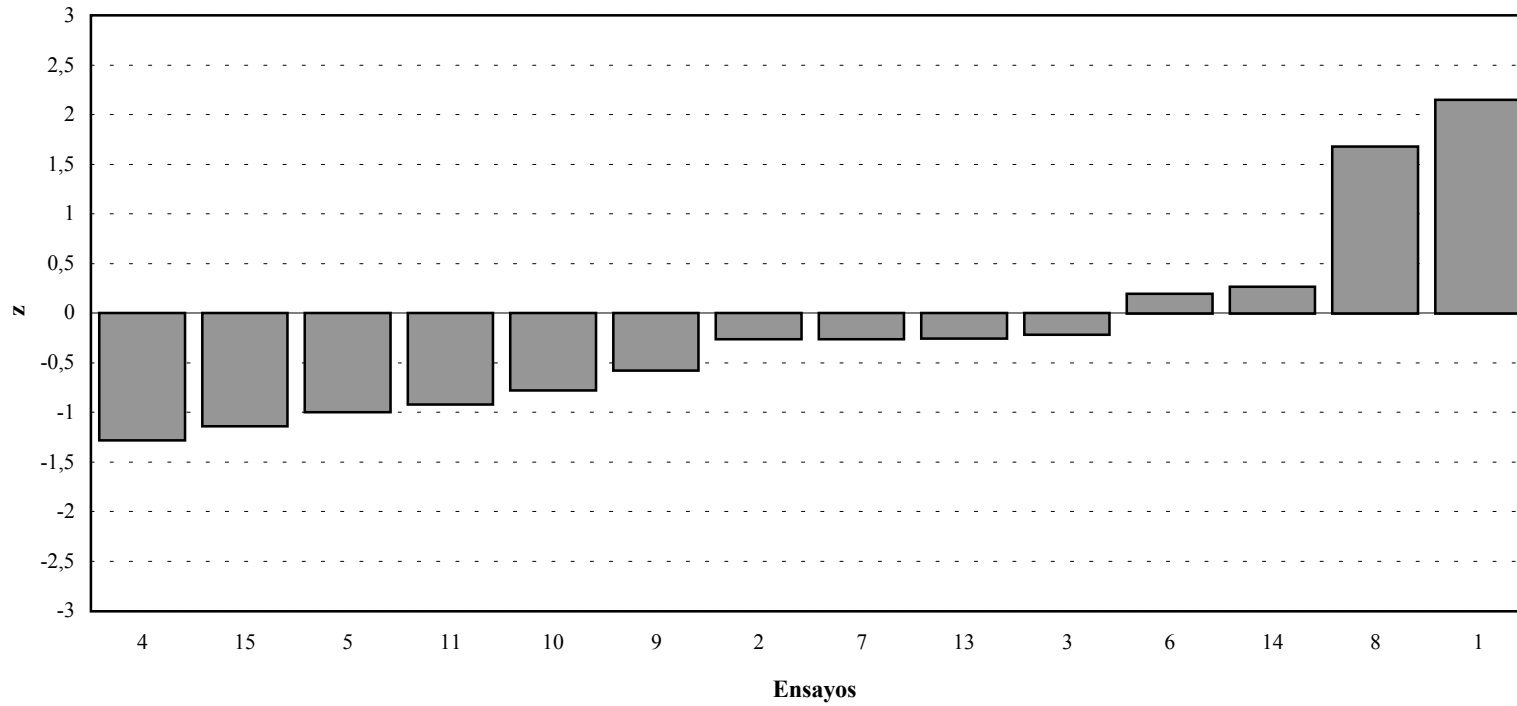
Este último parámetro es el obtenido mediante el tratamiento estadístico, es decir, representa el desvío estándar de los datos estadísticamente aceptables.

Los valores de los parámetros z así obtenidos para cada uno de los componentes pueden verse en los gráficos 11 a 20.

De acuerdo con la definición dada en el anexo 3, es posible clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

$|z| \leq 2$ satisfactorio, $2 < |z| < 3$ cuestionable, $|z| \geq 3$ no satisfactorio

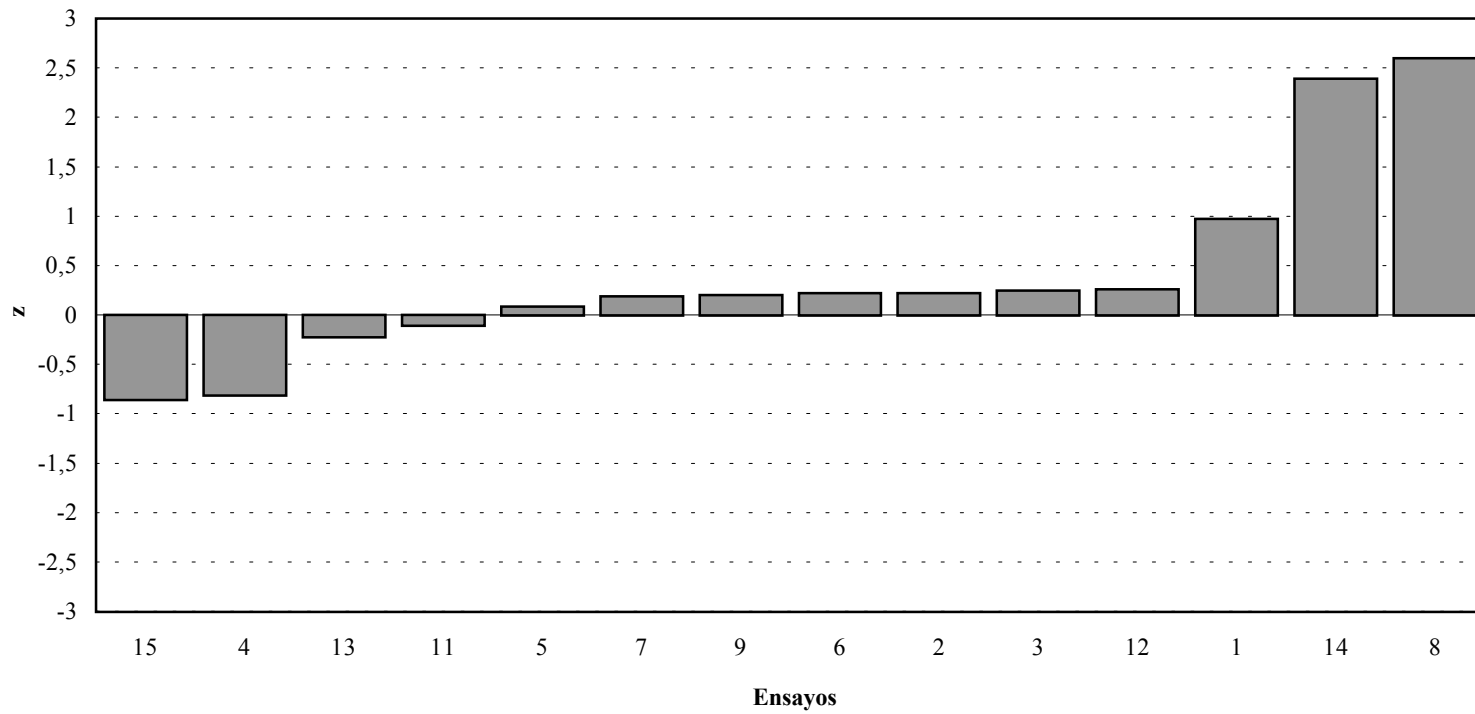
Gráfico 11
Parámetro z - CO₂



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
12	-16

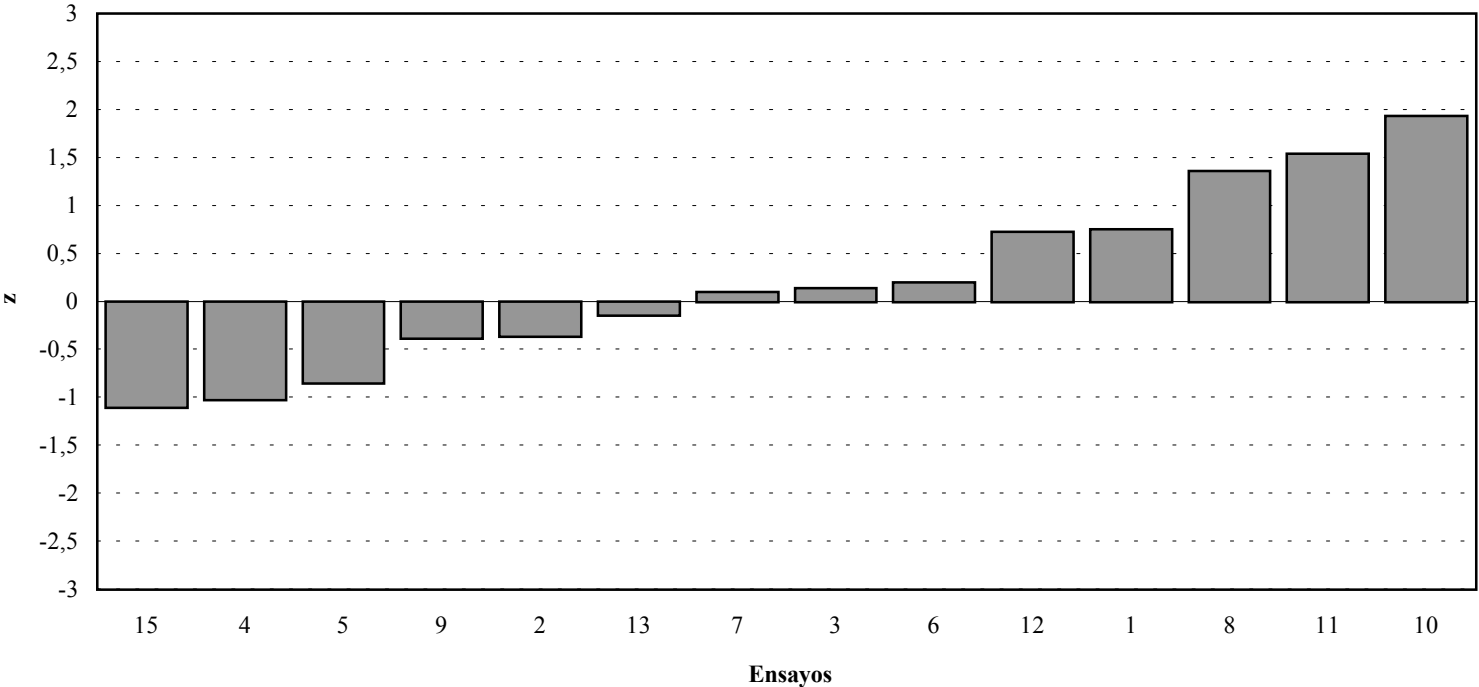
Gráfico 12
Parámetro z - Etano



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
10	7

Gráfico 13
Parámetro z - N₂



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
14	4,2

Gráfico 14
Parámetro z - Metano

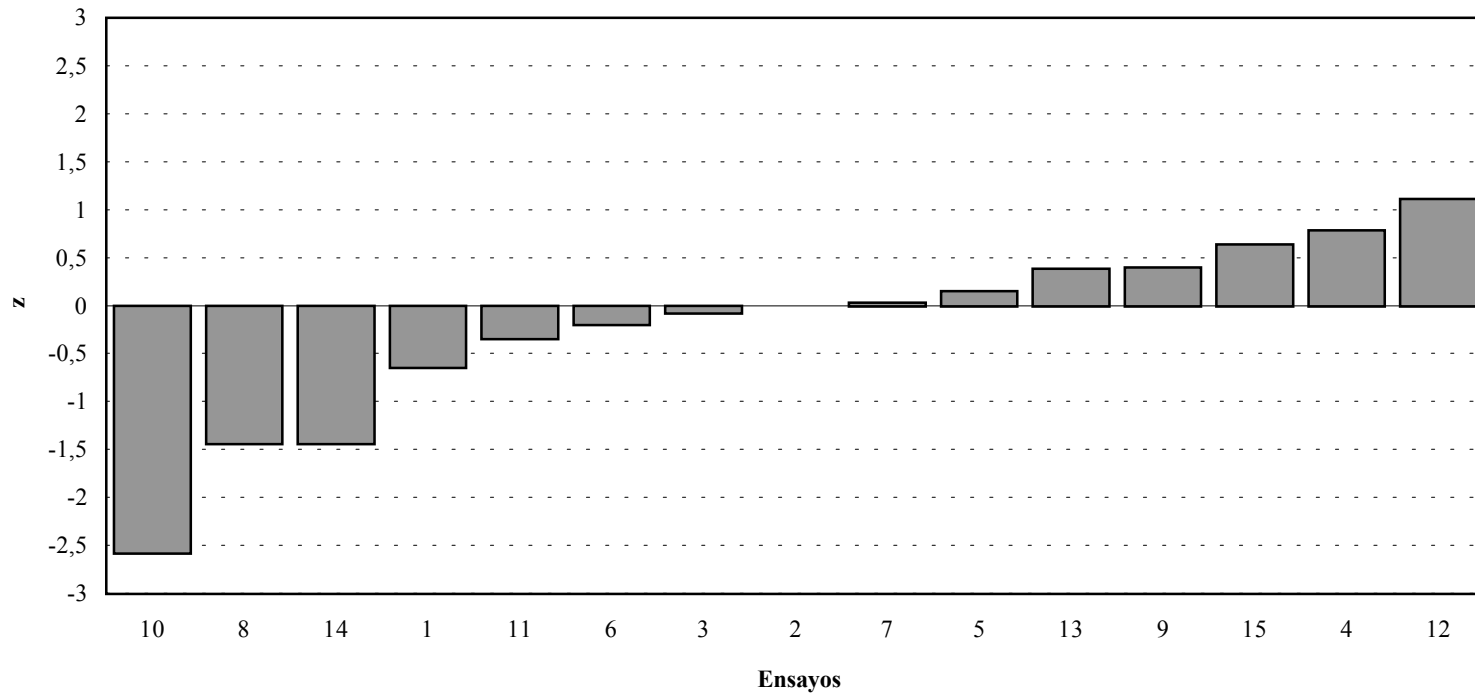


Gráfico 15
Parámetro z - Propano

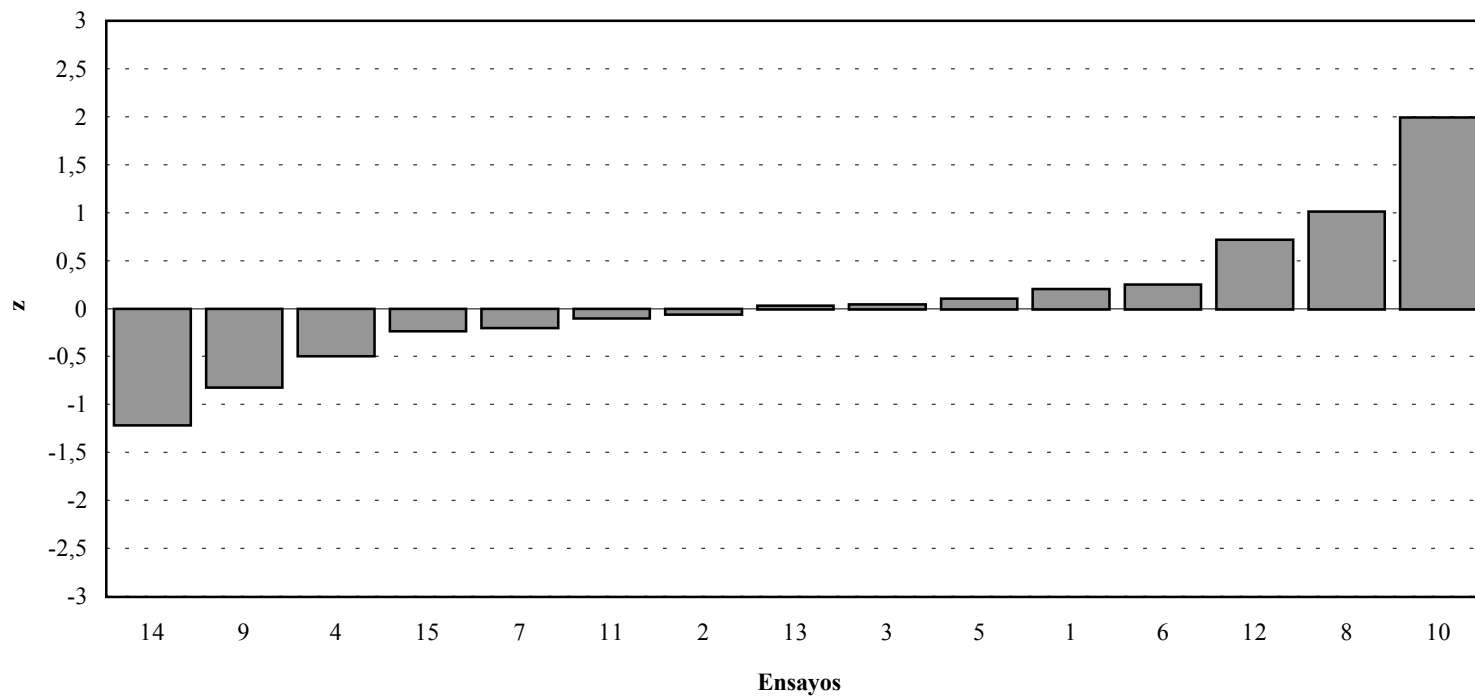


Gráfico 16
Parámetro z - n butano

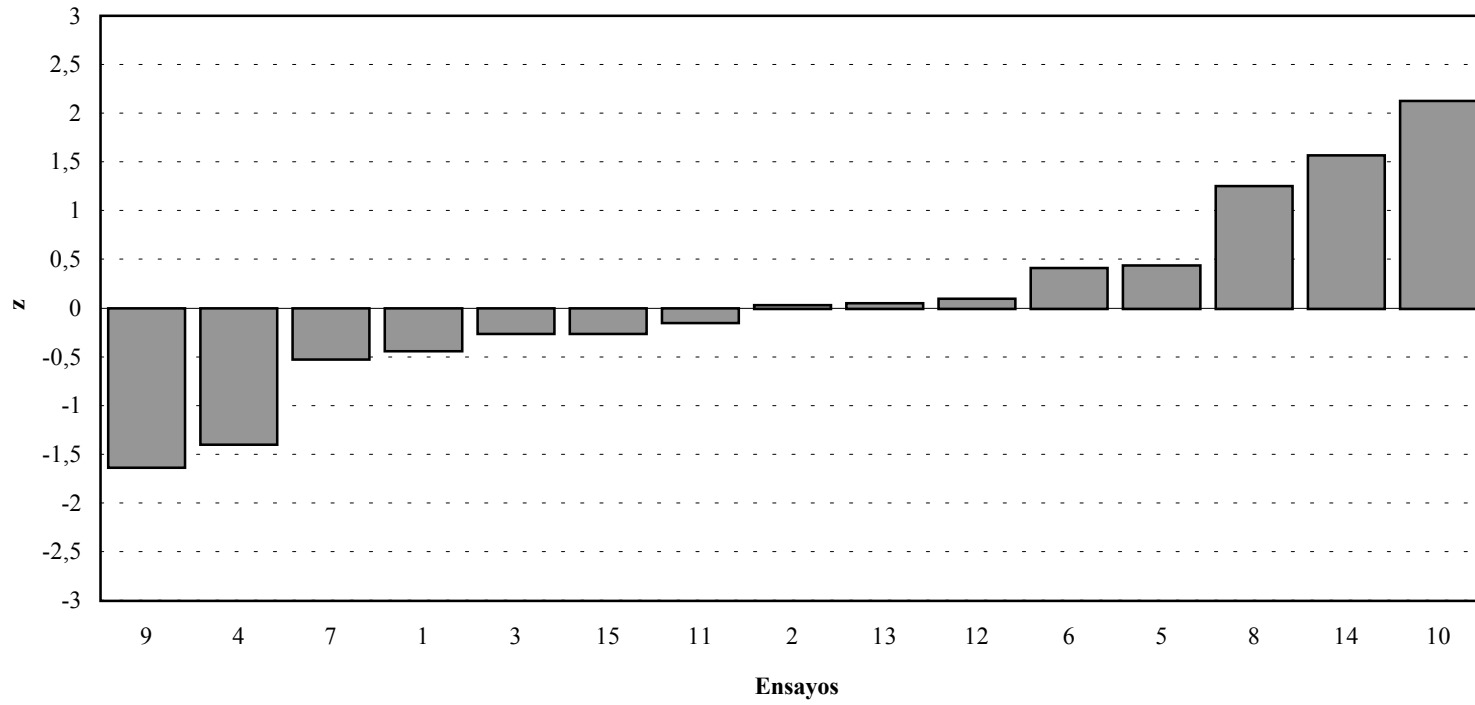


Gráfico 17
Parámetro z - iso butano

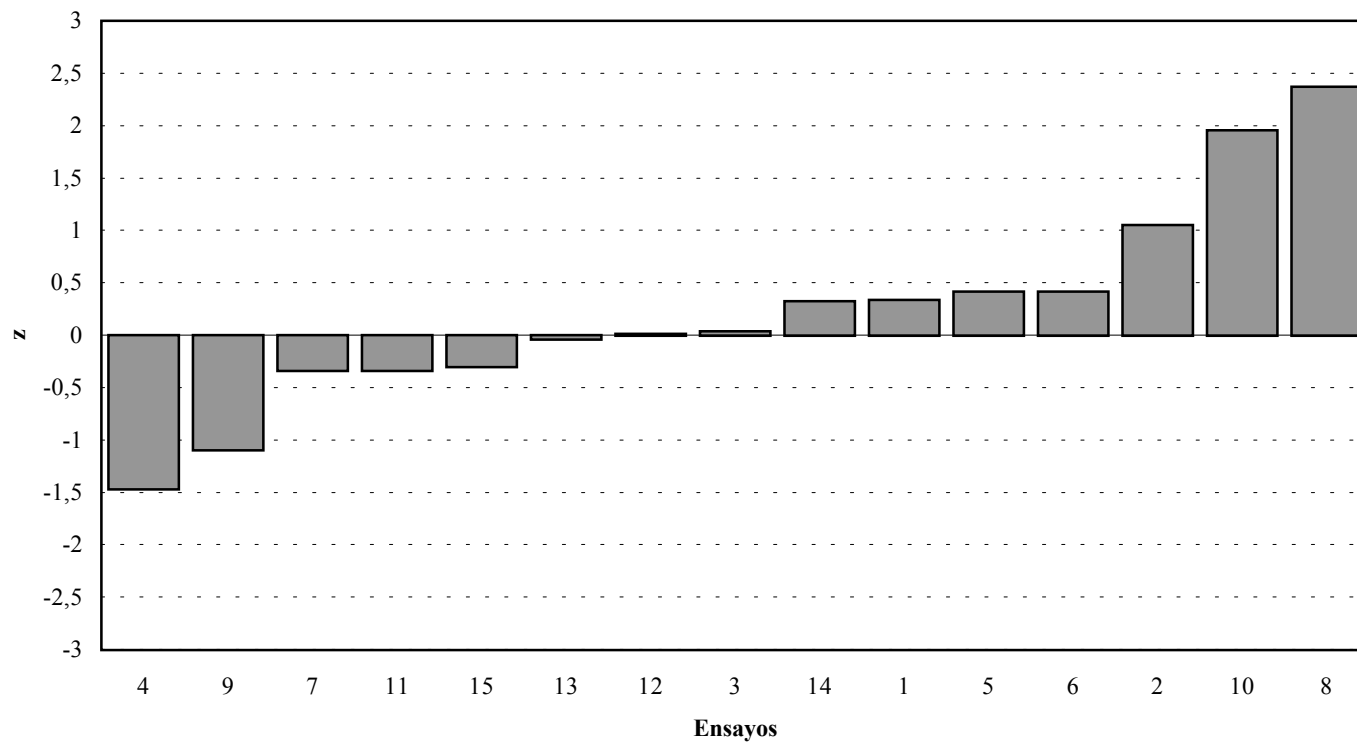


Gráfico 18
Parámetro z - n pentano

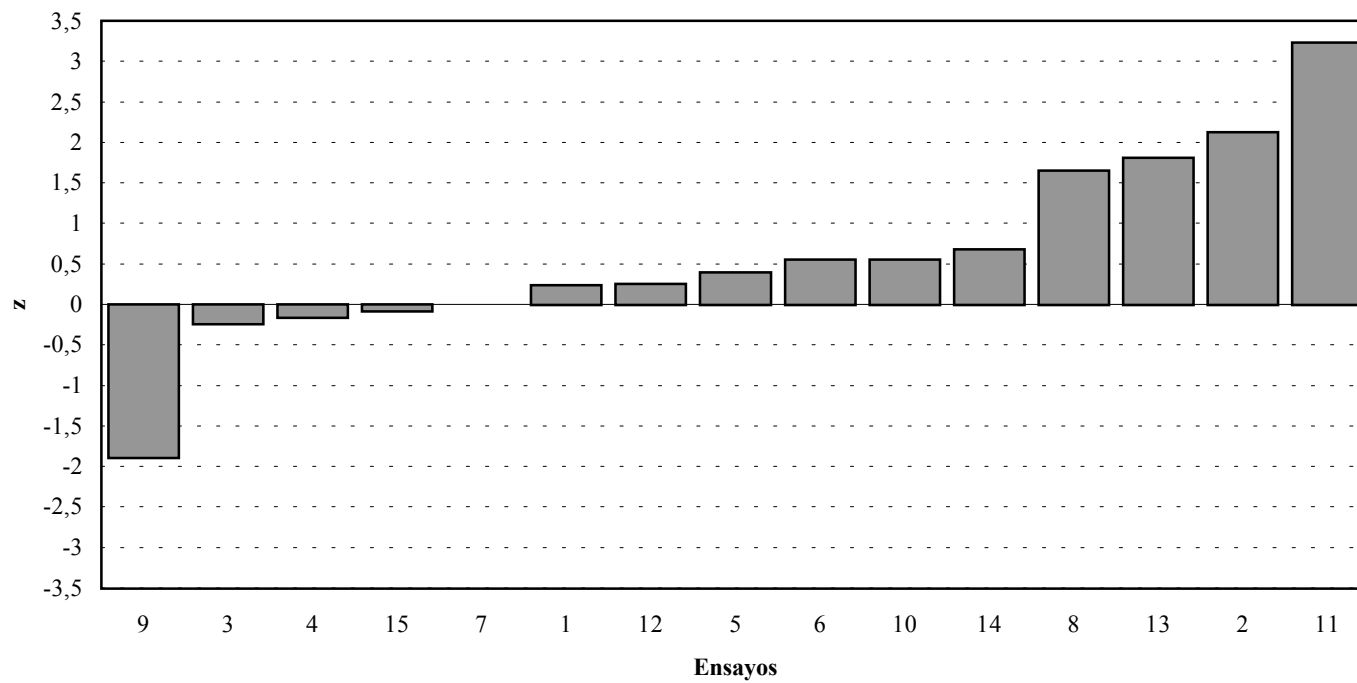


Gráfico 19
Parámetro z - iso pentano

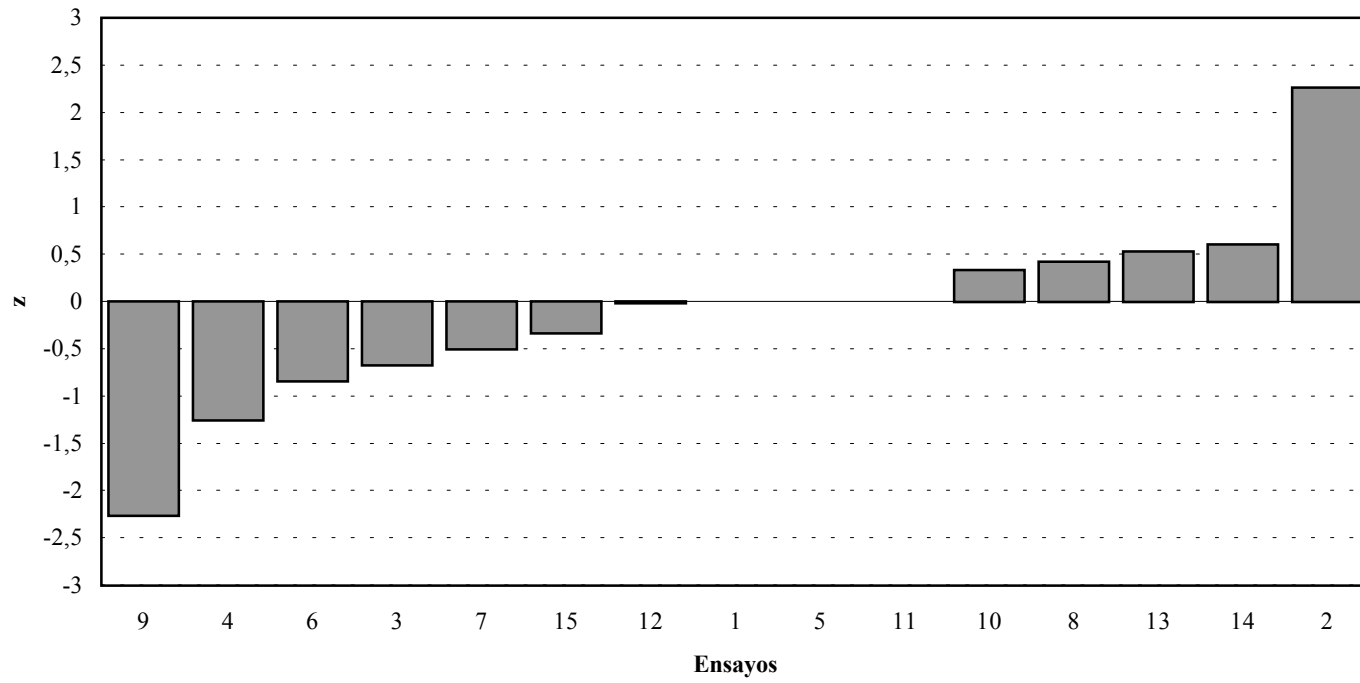
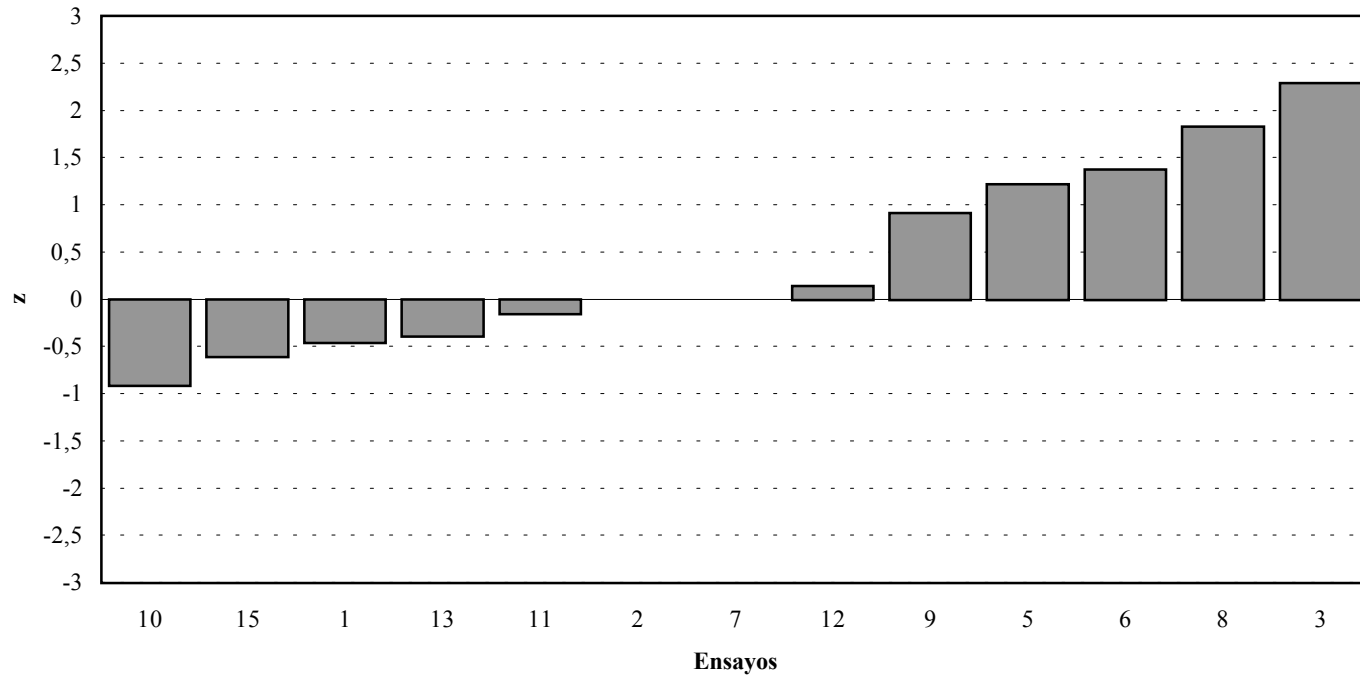


Gráfico 20
Parámetro z - n hexano



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	z
4	-4,6

5. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

En la primera etapa de la evaluación se procedió al examen crítico de los datos. En este punto deberían descartarse los que resulten obviamente discordantes. Para la evaluación de los resultados se utilizaron los datos con tres cifras decimales.

Estos datos se sometieron a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 1.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama que figura en el anexo 2.

Este procedimiento permitió seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calculó el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio para cada uno de los componentes analizados.

El resumen de estos resultados se encuentra en la siguiente tabla:

Componente	Valor nominal (%mol)	Valor medio interlab. (%mol)	Desviación estándar interlab. (sL)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (sL relativa %)	Diferencia entre v.nomin. y v.medio interlab. relativa (%)
etano	3,984	4,016	0,082	2,0	0,8
propano	1,004	1,006	0,062	6,2	0,2
nitrógeno	1,503	1,520	0,078	5,1	1,1
n-butano	0,300	0,301	0,011	3,7	0,3
iso butano	0,298	0,299	0,009	3,0	0,3
n-pentano	0,075	0,076	0,004	5,3	1,3
iso pentano	0,076	0,075	0,004	5,3	-1,3
n-hexano	0,040	0,041	0,002	4,9	2,4
CO ₂	1,009	1,003	0,033	3,3	-0,6
metano	91,713	91,638	0,352	0,4	0,1
P. calorífico (kcal/m ³)	9370	9390	32	0,3	0,2

Donde:

- sL relativa porcentual: Desv. estándar interlab. x 100 / Valor medio interlab.
- Diferencia entre v.nomin. y v.medio interlab. relativa porcentual: (valor nominal – valor medio interlab) x 100 / Valor medio interlab.

En la Tabla 3 se resumen los valores numéricos correspondientes a las desviaciones de todos los resultados enviados con respecto al valor medio interlaboratorio y al valor nominal.

Los resultados del análisis estadístico se muestran en la Tabla 4.

Para realizar los cálculos involucrados en el tratamiento estadístico se utilizó un software desarrollado en una planilla de cálculo. Se ingresaron los datos con los decimales correspondientes, tal como se discutió en el párrafo anterior. Para el cálculo se utilizaron todos los decimales que genera la planilla. Los resultados se redondearon al final del cálculo para expresarlos con las cifras consideradas significativas. Si se intentara reproducir los cálculos redondeando resultados intermedios, se obtendrían valores ligeramente distintos.

6. CALCULO DEL PODER CALORIFICO

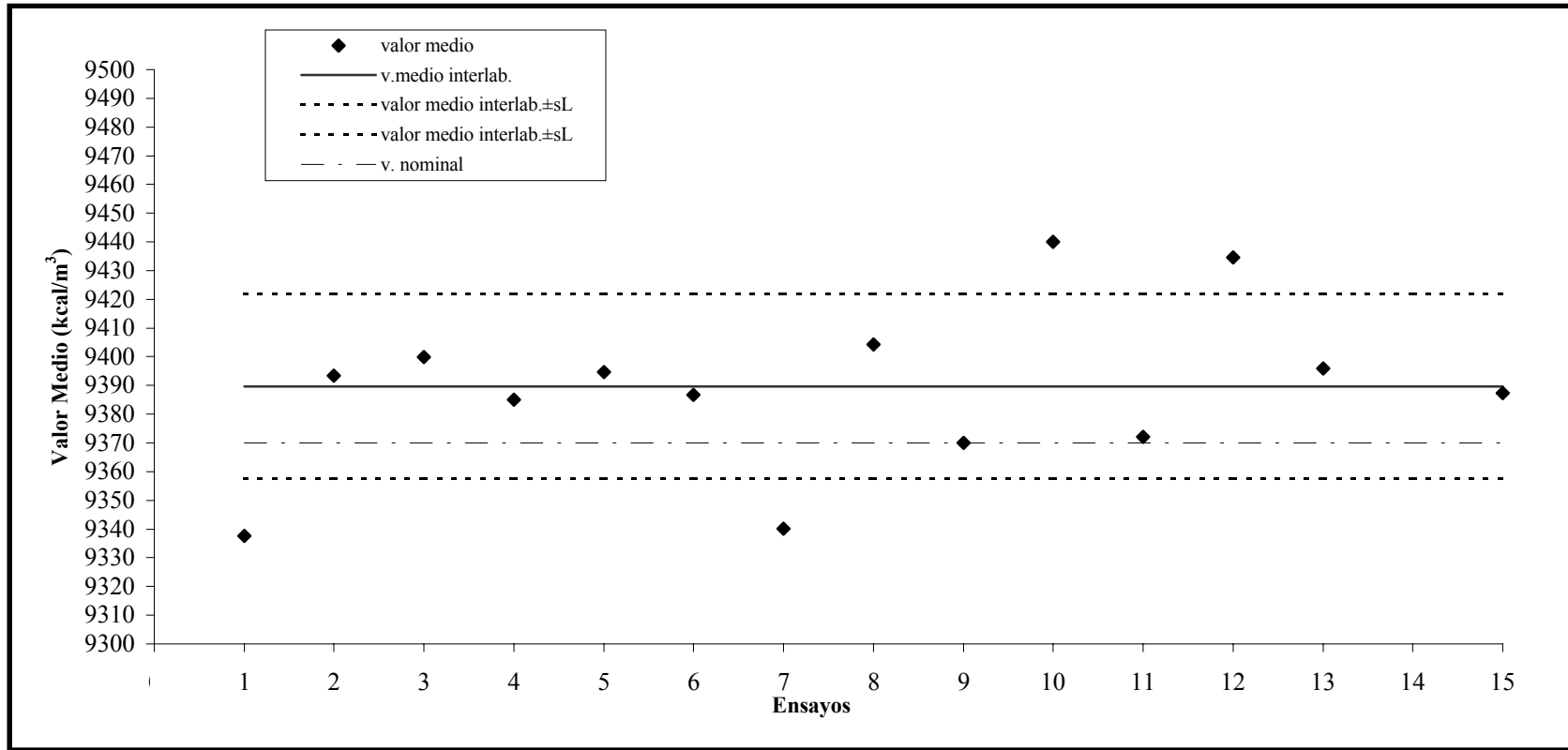
En el gráfico 21 se puede observar la distribución de los valores obtenidos por cada laboratorio para el poder calorífico del gas muestra.

Se aclara que a fin de comparar los resultados se realizó la conversión de los valores informados a las mismas unidades.

Utilizando el procedimiento descrito anteriormente para el tratamiento de los resultados analíticos se obtuvo para el poder calorífico el valor promedio interlaboratorio y la desviación estándar interlaboratorio, que figuran en el mencionado gráfico.

Gráfico 21

Datos enviados por los participantes - Poder Calorífico



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Ensayo	Valor medio (µg/l)
14	9845

TABLA 3
Desvíos respecto del valor nominal y del valor medio interlaboratorio

n° part.	n° ensayo	CO2			Etano			Nitrógeno		
		V. medio	%desv.v.nominal	%desv.v.m.interlab.	V. medio	%desv.v.nominal	%desv.v.m.interlab.	V. medio	%desv.v.nominal	%desv.v.m.interlab.
101	1	1,080	7,07	7,71	4,064	2,00	1,19	1,565	4,10	2,94
102	2	1,000	-0,86	-0,27	4,002	0,46	-0,34	1,473	-2,00	-3,09
103	3	1,002	-0,69	-0,10	4,004	0,51	-0,29	1,514	0,75	-0,37
103	4	0,967	-4,20	-3,62	3,917	-1,67	-2,46	1,419	-5,61	-6,67
103	5	0,976	-3,27	-2,69	3,991	0,17	-0,63	1,433	-4,66	-5,72
103	6	1,015	0,63	1,23	4,002	0,45	-0,35	1,519	1,09	-0,04
103	7	1,000	-0,86	-0,27	4,000	0,39	-0,41	1,511	0,53	-0,59
103	8	1,065	5,52	6,15	4,197	5,35	4,52	1,614	7,41	6,21
104	9	0,990	-1,88	-1,30	4,000	0,41	-0,39	1,472	-2,08	-3,18
105	10	0,983	-2,54	-1,96	4,560	14,47	13,55	1,662	10,56	9,32
106	11	0,979	-3,01	-2,43	3,976	-0,21	-1,00	1,629	8,41	7,19
107	12	0,479	-52,55	-52,26	4,006	0,54	-0,26	1,562	3,94	2,78
108	13	1,001	-0,83	-0,24	3,966	-0,46	-1,25	1,491	-0,77	-1,88
109	14	1,018	0,88	1,48	4,181	4,93	4,10	1,849	23,05	21,67
110	15	0,971	-3,73	-3,16	3,914	-1,76	-2,54	1,412	-6,03	-7,08

n° part.	n° ensayo	Propano			Metano			n butano		
		V. medio	%desv.v.nominal	%desv.v.m.interlab.	V. medio	%desv.v.nominal	%desv.v.m.interlab.	V. medio	%desv.v.nominal	%desv.v.m.interlab.
101	1	1,020	1,56	1,36	91,487	-0,25	-0,16	0,295	-1,67	-1,99
102	2	0,999	-0,46	-0,66	91,711	0,00	0,08	0,303	0,89	0,55
103	3	1,007	0,33	0,13	91,687	-0,03	0,05	0,297	-1,00	-1,33
103	4	0,966	-3,78	-3,98	91,989	0,30	0,38	0,284	-5,33	-5,65
103	5	1,012	0,80	0,60	91,765	0,06	0,14	0,305	1,67	1,33
103	6	1,023	1,93	1,72	91,643	-0,08	0,01	0,305	1,56	1,22
103	7	0,989	-1,53	-1,72	91,724	0,01	0,09	0,294	-2,00	-2,33
103	8	1,083	7,84	7,62	91,206	-0,55	-0,47	0,314	4,78	4,43
104	9	0,940	-6,34	-6,53	91,854	0,15	0,24	0,281	-6,22	-6,53
105	10	1,159	15,47	15,24	90,805	-0,99	-0,91	0,324	8,11	7,75
106	11	0,996	-0,76	-0,96	91,591	-0,13	-0,05	0,298	-0,56	-0,89
107	12	1,060	5,56	5,35	92,104	0,43	0,51	0,301	0,36	0,02
108	13	1,006	0,25	0,05	91,849	0,15	0,23	0,301	0,19	-0,15
109	14	0,910	-9,40	-9,58	91,208	-0,55	-0,47	0,318	5,98	5,63
110	15	0,986	-1,79	-1,99	91,938	0,25	0,33	0,297	-1,00	-1,33

TABLA 3 (Continuación)
Desvíos respecto del valor nominal y del valor medio interlaboratorio

n°	n°	iso butano			n pentano			iso pentano			
		part.	ensayo	V. medio	%desv.v.nominal	%desv.v.m.interlab.	V. medio	%desv.v.nominal	%desv.v.m.interlab.	V. medio	%desv.v.nominal
101	1		0,301	1,01	0,33	0,075	1,35	-1,32	0,075	0,00	0,67
102	2		0,305	2,35	1,67	0,083	12,16	9,21	0,084	12,00	12,75
103	3		0,298	0,11	-0,56	0,073	-1,35	-3,95	0,072	-3,56	-2,91
103	4		0,285	-4,36	-5,00	0,073	-0,90	-3,51	0,070	-6,67	-6,04
103	5		0,302	1,23	0,56	0,076	2,25	-0,44	0,075	0,00	0,67
103	6		0,302	1,23	0,56	0,076	3,15	0,44	0,072	-4,44	-3,80
103	7		0,295	-1,01	-1,67	0,074	0,00	-2,63	0,073	-2,67	-2,01
103	8		0,319	7,05	6,33	0,081	9,46	6,58	0,077	2,22	2,91
104	9		0,288	-3,24	-3,89	0,066	-10,81	-13,16	0,066	-12,00	-11,41
105	10		0,315	5,82	5,11	0,076	3,15	0,44	0,076	1,78	2,46
106	11		0,295	-1,01	-1,67	0,088	18,47	15,35	0,075	0,00	0,67
107	12		0,298	0,03	-0,63	0,075	1,44	-1,23	0,075	-0,09	0,58
108	13		0,298	-0,11	-0,78	0,082	10,32	7,42	0,077	2,80	3,49
109	14		0,301	0,97	0,30	0,077	3,90	1,17	0,077	3,19	3,88
110	15		0,295	-0,89	-1,56	0,074	-0,45	-3,07	0,074	-1,78	-1,12

n°	n°	n hexano			poder calorifico			
		part.	ensayo	V. medio	%desv.v.nominal	%desv.v.m.interlab.	V. medio	%desv.v.nominal
101	1		0,039	-2,50	-4,88	9338	-0,35	0,00
102	2		0,040	0,00	-2,44	9393	0,25	0,59
103	3		0,045	12,50	9,76	9400	0,32	0,66
103	4		0,030	-25,00	-26,83	9385	0,16	0,50
103	5		0,043	6,67	4,07	9395	0,26	0,61
103	6		0,043	7,50	4,88	9387	0,18	0,52
103	7		0,040	0,00	-2,44	9340	-0,32	0,02
103	8		0,044	10,00	7,32	9404	0,37	0,71
104	9		0,042	5,00	2,44	9370	0,00	0,34
105	10		0,038	-5,00	-7,32	9440	0,75	1,09
106	11		0,040	-0,83	-3,25	9372	0,02	0,36
107	12		0,040	0,75	-1,71	9435	0,69	1,04
108	13		0,039	-2,12	-4,50	9396	0,28	0,62
109	14		---	---	---	9845	5,07	5,43
110	15		0,039	-3,33	-5,69	9387	0,18	0,53

TABLA 4
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part.	n° ensayo	CO2				Etano				Nitrógeno				Metano			
		Prom 1	Prom 2	Prom 3	R	Prom 1	Prom 2	Prom 3	R	Prom 1	Prom 2	Prom 3	R	Prom 1	Prom 2	Prom 3	R
101	1	1,081	1,081	1,079		4,054	4,071	4,066		1,593	1,559	1,542		91,474	91,480	91,507	
102	2	0,999	1,002	1,000		4,000	4,005	4,002		1,477	1,478	1,464		91,711	91,700	91,721	
103	3	1,002	1,001	1,003		4,005	4,001	4,007		1,513	1,516	1,514		91,688	91,687	91,685	
103	4	0,967	0,967	0,966		3,918	3,916	3,918		1,423	1,417	1,416		91,985	91,993	91,989	
103	5	0,978	0,975	0,975		3,989	3,991	3,992		1,446	1,430	1,423		91,778	91,768	91,750	
103	6	1,023	1,010	1,013		4,032	3,982	3,992		1,538	1,515	1,505		91,573	91,674	91,683	C
103	7	1,000	1,001	1,000		4,000	4,000	3,999		1,531	1,505	1,497		91,705	91,730	91,738	
103	8	1,068	1,066	1,060		4,207	4,200	4,185		1,622	1,614	1,607		91,185	91,201	91,232	
104	9	0,990	0,990	0,990		3,999	4,001	4,001		1,469	1,473	1,473		91,855	91,854	91,852	
105	10	0,987	0,977	0,986		4,569	4,536	4,576		1,633	1,680	1,672		90,817	90,827	90,771	
106	11	0,979	0,982	0,975		3,966	3,996	3,965		1,638	1,618	1,632		91,509	91,611	91,653	C
107	12	0,481	0,477	0,478	I	4,001	4,005	4,011		1,570	1,566	1,551		92,062	92,094	92,156	C
108	13	1,001	1,000	1,001		3,966	3,966	3,966		1,489	1,489	1,497		91,847	91,823	91,877	
109	14	1,015	1,023	1,016		4,163	4,202	4,177		1,991	1,998	1,560	I	91,063	90,989	91,571	C
110	15	0,972	0,969	0,973		3,893	3,922	3,927		1,411	1,419	1,407		91,955	91,933	91,927	

n° part.	n° ensayo	Propano				n butano				iso butano				n pentano			
		Prom 1	Prom 2	Prom 3	R	Prom 1	Prom 2	Prom 3	R	Prom 1	Prom 2	Prom 3	R	Prom 1	Prom 2	Prom 3	R
101	1	1,016	1,023	1,020		0,294	0,296	0,295		0,300	0,302	0,301		0,075	0,075	0,075	
102	2	0,998	1,000	1,000		0,300	0,301	0,307		0,308	0,307	0,300		0,083	0,083	0,083	
103	3	1,008	1,007	1,007		0,297	0,297	0,297		0,298	0,299	0,298		0,073	0,074	0,072	
103	4	0,966	0,965	0,967		0,284	0,284	0,284		0,285	0,285	0,285		0,073	0,073	0,074	
103	5	1,011	1,012	1,013		0,305	0,305	0,305		0,301	0,302	0,302		0,075	0,076	0,076	
103	6	1,032	1,023	1,015	C	0,306	0,305	0,303		0,303	0,302	0,300		0,077	0,076	0,076	
103	7	0,989	0,988	0,989		0,294	0,294	0,294		0,295	0,295	0,295		0,074	0,074	0,074	
103	8	1,084	1,083	1,081		0,314	0,315	0,314		0,319	0,319	0,319		0,081	0,081	0,081	
104	9	0,942	0,939	0,940		0,282	0,281	0,281		0,289	0,288	0,288		0,066	0,066	0,066	
105	10	1,162	1,154	1,162		0,325	0,322	0,326		0,315	0,315	0,316		0,076	0,076	0,077	
106	11	0,992	1,001	0,996		0,298	0,299	0,298		0,294	0,296	0,295		0,111	0,081	0,071	C
107	12	1,095	1,068	1,017	C	0,303	0,301	0,300		0,299	0,299	0,297		0,075	0,075	0,075	
108	13	1,006	1,006	1,008		0,299	0,300	0,302		0,297	0,298	0,298		0,083	0,081	0,081	
109	14	0,910	0,916	0,903		0,317	0,321	0,317		0,299	0,303	0,301		0,077	0,077	0,077	
110	15	0,988	0,983	0,987		0,298	0,295	0,298		0,296	0,294	0,296		0,074	0,073	0,074	

TABLA 4 (Continuación)
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part.	n° ensayo	iso pentano				n hexano			
		Prom 1	Prom 2	Prom 3	R	Prom 1	Prom 2	Prom 3	R
101	1	0,075	0,075	0,075		0,039	0,039	0,039	
102	2	0,084	0,084	0,084		0,040	0,040	0,040	
103	3	0,072	0,073	0,072		0,045	0,045	0,045	
103	4	0,070	0,070	0,070		0,030	0,030	0,030	G
103	5	0,075	0,075	0,075		0,044	0,042	0,042	
103	6	0,072	0,071	0,072		0,044	0,043	0,042	
103	7	0,073	0,073	0,073		0,040	0,040	0,040	
103	8	0,076	0,077	0,077		0,044	0,044	0,044	
104	9	0,066	0,066	0,066		0,041	0,043	0,042	
105	10	0,076	0,076	0,077		0,038	0,038	0,038	
106	11	0,075	0,075	0,075		0,039	0,040	0,040	
107	12	0,075	0,075	0,075		0,041	0,040	0,040	
108	13	0,078	0,077	0,077		0,039	0,039	0,039	
109	14	0,077	0,078	0,078		----	----	----	
110	15	0,074	0,073	0,074		0,039	0,038	0,039	

R: resultado del tratamiento estadístico
 I: datos eliminados en el examen preliminar
 C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran
 G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

7. COMENTARIOS

En la tabla siguiente se resume, para cada componente, el número de determinaciones satisfactorias, cuestionables y no satisfactorias, evaluadas mediante el parámetro z.

Componente	$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$
etano	12	2	1
propano	15	---	---
nitrógeno	14	---	1
n-butano	14	1	---
iso butano	14	1	---
n-pentano	13	1	1
iso pentano	13	2	---
n-hexano	13	1	1
CO ₂	13	1	1
metano	14	1	---

El acuerdo obtenido para los valores de concentración informados por los laboratorios es, en general, muy satisfactorio.

A continuación se comparan los valores esperados de repetibilidad y reproducibilidad según la Norma ASTM D 1945 – 96 y los obtenidos por los laboratorios participantes, para los distintos componentes en determinados intervalos de concentración:

Componente (%mol)	Repetibilidad		Reproducibilidad	
	ASTM D 1945	Interlaboratorio Gas Natural 2002 *	ASTM D 1945	Interlaboratorio Gas Natural 2002 *
0 a 0,1	0,01	0,001	0,02	0,003
0,1 a 1,0	0,04	0,002	0,07	0,01
1,0 a 5,0	0,07	0,01	0,10	0,06
5,0 a 10	0,08	---	0,12	---
Mas de 10	0,1	0,06	0,15	0,4

* promedios de los distintos componentes

Como puede observarse, los valores obtenidos por los laboratorios participantes son considerablemente menores que los indicados en la Norma.

Para el metano puede considerarse que la diferencia en la reproducibilidad está dentro de los valores esperados, por tratarse del gas matriz.

Comparando estos valores de repetibilidad y reproducibilidad con los datos de incertidumbre consignados en el certificado del gas muestra, puede verse que las desviaciones obtenidas en la determinación cromatográfica son consistentemente menores que estas incertidumbres.

Lamentablemente en los certificados de los materiales de referencia utilizados por algunos participantes no figuran las incertidumbres de la certificación, sin embargo, es de esperar ésta contribuya de manera importante a la incertidumbre total de medición.

Respecto de los valores correspondientes al poder calorífico calculado por los participantes, se encuentra que la desviación estándar interlaboratorio para los resultados estadísticamente aceptables es muy pequeña (0,3%)

Si bien algunos laboratorios obtuvieron resultados analíticos que resultan no aceptables desde el punto de vista estadístico, puede verse que los valores de poder calorífico que se obtienen con el conjunto total de datos difieren a lo sumo en un 5% (Valor máximo obtenido: 9845. Valor mínimo: 9333).

Tal como se comprobó en el ejercicio interlaboratorio anterior, en el cálculo del poder calorífico a partir de los datos de concentración de los componentes se genera una compensación de errores que no ha sido convenientemente evaluada.

BIBLIOGRAFÍA

1. Precision of test methods. Determination of repeatability and reproducibility for standard test method by interlaboratory tests. International standard ISO 5725 (1986).
2. ISO - CASCO 322. Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. ISO/IEC Guide 43-1
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies. ISO/IEC Guide 43-2
3. ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
4. Protocol for the design, conduct and interpretation of method - performance studies.
Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).
5. The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories.
Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 - 2144 (1993).
6. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem, Second edition (2000).
7. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993.
8. ASTM D 1945 – 96 “Standard Test Method for Analysis of Natural gas by Gas Chromatography”

ANEXO 1

Definiciones de repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo

Resultado de un ensayo: Es el valor de una característica obtenido mediante la realización de un método determinado. El método puede especificar que se realicen un cierto número de observaciones y que se reporte el promedio como resultado del ensayo. También puede requerir que se apliquen correcciones estándar. Por lo tanto puede suceder que un resultado individual provenga de varios valores observados.

Precisión: Es el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, que se obtuvieron bajo condiciones especificadas.

Repetibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, en idénticos materiales, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo.

Desviación estándar de repetibilidad: Es la desviación estándar de los resultados de un ensayo obtenido en las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Es un parámetro de la dispersión de los resultados de un ensayo en condiciones de repetibilidad.

Valor de repetibilidad r : Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de repetibilidad.

Reproducibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo obtenidos con el mismo método, en idénticos materiales, en diferentes laboratorios, con diferentes operadores y utilizando distintos equipos.

Desviación estándar de la reproducibilidad: Es la desviación estándar de resultados de ensayos obtenidos en condiciones de reproducibilidad. Es un parámetro de la dispersión de la distribución de resultados de un ensayo en condiciones de reproducibilidad.

Valor de reproducibilidad r : Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de reproducibilidad.

Tratamiento de los resultados

Definiciones Generales

n = número de datos

x_i = datos

Valor medio = $\bar{x} =$ media aritmética = $(\sum x_i) / n$

Desviación estándar = $S_d = [\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)]^{1/2}$

% de desviación respecto del valor medio = $[(x_i - \bar{x}) / \bar{x}] 100$

% de desviación respecto del valor de referencia = $[(x_i - \text{val. ref.}) / \text{val. ref.}] 100$

Definición del parámetro z

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuan apartado está ese dato del valor asignado o del valor de la referencia, es decir: $x_i - \text{val. ref.}$ (5).

Muchos esquemas de evaluación de datos utilizan la relación entre esta diferencia y el valor de la desviación estándar para comparar los resultados.

El valor de la desviación estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes basándose en expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de los resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos discordantes o fijarlo en base a métodos robustos para cada combinación de analito, material y ejercicio.

Cuando puede considerarse que un sistema analítico “se comporta bien”, z debiera presentar prácticamente una distribución normal, con un valor medio de cero y una desviación estándar unitaria. En estas condiciones, un valor de $|z| > 3$ sería muy raro de encontrar en tal sistema e indica un resultado no satisfactorio, mientras que la mayoría de los resultados debieran tener valores tales que $|z| < 2$.

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

$|z| \leq 2$ satisfactorio $2 < |z| < 3$ cuestionable $|z| \geq 3$ no satisfactorio

Prueba de Grubbs

Para calcular la estadística del test de Grubbs simple, se calcula el promedio para cada laboratorio (por lo menos de tres datos) y luego la desviación estándar de esos L promedios (designada como la s original). Se calcula la desviación estándar del conjunto de los promedios luego de haber eliminado el promedio más alto (s_a) y lo mismo luego de haber eliminado el promedio más bajo (s_b).

Entonces se calcula la disminución porcentual en la desviación estándar como sigue:

$$100 \times [1 - (s_b / s)] \quad \text{y} \quad 100 \times [1 - (s_a / s)]$$

El más alto de estos dos decrecimientos porcentuales se compara con el valor crítico de Grubbs para el número de laboratorios considerado (probabilidad = 2,5 %) y cuando lo excede se rechaza, recomenzando el ciclo.

Prueba de Cochran

Dado un conjunto de desviaciones estándar s_i , todas calculadas a partir del mismo número de replicados de resultados de ensayo, el criterio de Cochran resulta:

$$C = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

Este valor de C se compara con el valor crítico de las correspondientes tablas para un 95% de nivel de confianza.

Se entra en la tabla con el número de observaciones asociadas a cada variancia (triplicado en este caso) y el número de variancias comparadas (número de participantes).

Si C excede el valor crítico tabulado, el dato del laboratorio correspondiente es rechazado y se reinicia el ciclo.

ANEXO 2

