

Instituto Nacional de Tecnología Industrial

Parque Tecnológico Miguelete
Avenida Gral. Paz 5445
Casilla de Correo 157
B1650WAB San Martín, Buenos Aires
Teléfono (54.11) 4724 6200 / 300 / 400
interno: 6323
www.inti.gov.ar
interlab@inti.gov.ar



Ensayo Interlaboratorio “Gas natural 2005”

Informe final



LISTA DE PARTICIPANTES

AGA ARGENTINA S.A.

Planta Gases Especiales
Calle 9 y 19, Parque Industrial Pilar
Pilar, Buenos Aires

AIR LIQUIDE ARGENTINA S.A.

Monseñor Bufano 4550
La Tablada, Buenos Aires.

Aldo Landi y Asociados

Blanco Encalada 5732
Ciudad de Buenos Aires

Compañía Mega S.A.

Av. Revolución de Mayo s/n
Pto. Galván, Bahía Blanca, Buenos Aires

Compañía Mega S.A.

Ruta Prov. N° 51, km 86
Loma La Lata, Neuquen

DISTRIBUIDORA DE GAS CUYANA S.A.

Las Tipas 2221
Godoy Cruz, Mendoza

ENSI

Ruta 237 km 1278
Arroyito, Neuquen

Epsilon

Medanito s/n, Cañadón Seco
Caleta Olivia, Santa Cruz

GAS NATURAL BAN

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

Honeywell S.A

Planta Mega
Loma La Lata, Neuquen

Induslab

Calle 13
Plaza Huincul, Neuquen

INTI Programa de Metrología Química

Parque Tecnológico Miguelete
San Martín, Buenos Aires

METROGAS S.A.

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

Pan American Energy

RN n°3, Cruce de los Chorrillos
Río Grande, Tierra del Fuego

Pluspetrol

Rivadavia 153
Neuquen

PROFERTIL S.A.

Zona Cangrejales s/n
Ing. White, Buenos Aires

TGS

Ruta Prov. 36, km 35200 y calle 245
Berazategui, Buenos Aires



1. INTRODUCCION

Debido a las exigencias del mercado se requiere cada vez con mas frecuencia que los laboratorios puedan mostrar una evaluación de la calidad de sus servicios.

Uno de los requerimientos de los sistemas de calidad es la demostración de la competencia técnica mediante la participación en ensayos interlaboratorio, ya que esto permite controlar sus resultados y evaluar los métodos de ensayo.

Considerando además la necesidad de garantizar la comparabilidad de las mediciones que caracterizan a un producto de comercialización masiva como el gas natural, hemos querido ofrecer un ejercicio de intercomparación para aquellos laboratorios que miden la composición del gas natural.

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. MUESTRAS ENVIADAS

Preparación de las muestras

La muestra enviada consistió en un cilindro con una mezcla sintética de composición aproximada a la del gas natural.

La muestra fue preparada por pesada en la planta de la firma AGA S.A.

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 las provincias de Neuquén, Santa Cruz y Tierra del Fuego donde se continuó con su medición para luego finalizar en Mendoza.

3. DATOS 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

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

Para mantener la confidencialidad de los resultados se asignó un número a cada participante.

Se aclara que el laboratorio número 9 envió resultados provenientes de más de un equipo de medición.

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

Debido a que la mayoría de los participantes enviaron sus resultados normalizados, se decidió normalizar los valores de los participantes número 1, 16 y 17, que no los habían enviado de esta manera, a fin de que sus resultados sean comparables con los del resto.

En la Tabla 3 se muestran los valores medios normalizados obtenidos por los participantes.

En los gráficos 1 a 11 se muestran 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 4.

Los valores de composición están expresados en % molar.

Los poderes caloríficos están expresados en kcal/m³.

4. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

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

Los datos que pasaron la primera etapa se sometieron a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 3.

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 medio interlab. (%mol)	Desviación estándar interlab. (s _L)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (s _L relativa %)
CO₂	0,359	0,017	4,8
Etano	4,031	0,088	2,2
Nitrógeno	1,107	0,051	4,6
Metano	92,35	0,294	0,3
Propano	1,203	0,075	6,3
n butano	0,377	0,014	3,7
iso butano	0,365	0,010	2,7
n pentano	0,081	0,003	3,2
iso pentano	0,083	0,004	4,5
n hexano	0,038	0,005	12,0
P. calorífico (kcal/m³)	9539	29	0,3

Donde:

- s_L relativa porcentual: Desv. estándar interlab. x 100 / Valor medio interlab.

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

En la Tabla 5 se observan las desviaciones de cada uno de los resultados enviados con respecto al valor medio interlaboratorio.

Para realizar los cálculos correspondientes al tratamiento estadístico se utilizó una planilla de cálculo. Se ingresaron los datos con los decimales correspondientes, tal como se discutió en el párrafo anterior.

Los resultados se redondearon al final del cálculo para expresarlos con las cifras consideradas significativas.



5. 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. En este caso se utiliza el valor medio interlaboratorio.

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 12 a 21.

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

6. 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$
CO ₂	16	1	2
Etano	16	1	2
Nitrógeno	16	2	1
Metano	17	1	1
Propano	16	3	---
n butano	17	1	1
iso butano	18	---	1
n pentano	16	1	2
iso pentano	17	---	2
n hexano	17	---	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 2005 *	ASTM D 1945	Interlaboratorio Gas Natural 2005 *
0 a 0,1	0,01	0,0004	0,02	0,004
0,1 a 1,0	0,04	0,002	0,07	0,014
1,0 a 5,0	0,07	0,005	0,10	0,07
5,0 a 10	0,08	---	0,12	---
Mas de 10	0,1	---	0,15	---

* promedios de los distintos componentes

Como puede observarse, los valores obtenidos por los laboratorios participantes son considerablemente menores que los indicados en la Norma, posiblemente debido a la evolución de los sistemas de medición utilizados.

Cabe destacar que los valores que figuran en la Norma mencionada no son valores de desviación estándar, sino que son diferencias entre dos resultados. Estas diferencias no son un buen evaluador estadístico de la repetibilidad y reproducibilidad.

Por otro lado no queda claro en la Norma el alcance de los valores consignados para “**Mas de 10**”. Entendemos que se refieren a los componentes de la mezcla y no necesariamente se aplican al metano, por ser el gas balance y que por lo tanto se encuentra en concentración mucho mas elevada.

A modo de comparación, en la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en ejercicios interlaboratorios anteriores.

Componente	Gas Natural 2005		Gas Natural 2002		Gas Natural 2000	
	Valor medio interlab. (%mol)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual	Valor medio interlab. (%mol)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual	Valor medio interlab. (%mol)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual
CO₂	0,359	4,8	1,003	3,3	1,995	3,7
Etano	4,031	2,2	4,016	2,0	1,976	2,2
Nitrógeno	1,107	4,6	1,520	5,1	1,083	5,5
Metano	92,35	0,3	91,64	0,4	88,67	0,2
Propano	1,203	6,3	1,006	6,2	5,005	2,5
n butano	0,377	3,7	0,301	3,7	0,946	4,0
iso butano	0,365	2,7	0,299	3,0	---	---
n pentano	0,081	3,2	0,076	5,3	0,248	2,8
iso pentano	0,083	4,5	0,075	5,3	---	---
n hexano	0,038	12,0	0,041	4,9	0,197	6,7
P. calorífico (kcal/m³)	9539	0,3	9390	0,3	---	---

A fin de lograr un mecanismo de mejora continua, solicitamos a los laboratorios que nos envíen cualquier sugerencia o comentario que consideren oportuno.

Por otro lado, en caso de tener alguna duda sobre la ejecución de los métodos de ensayo o de las causas de diferencias en los resultados, rogamos nos consulten.



ANEXO 1
Tablas y gráficos

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	Helio	Capilar: 0,3 Rellenas: 55,8	250 275	TCD FID	AGA
Hewlett Packard 5890A	162	Automática	0,25	rampa de 80 a 110	Porapack N Tamiz molecular DC 2000 Cromosorb	Helio	Total 481.4	250 300	TCD FID	AGA
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 HP 19091-001	Helio	0,6-3 a 1	150 230	Masa	Praxair
Hewlett Packard 6890	150	Manual	No indica	rampa 100-50-130	Porapack N Tamiz molecular DC 200 Pona	Helio	Capilar: 0.2 Empacada: 62 psi	199 250	TCD FID	Linde
Hewlett Packard 6890	130	No indica	No indica	rampa 85 a 150	Empacada Pona	Hidrogeno	57,9	202 350	TCD FID	Linde
Agilent 6890 A Plus	60	Automática	5	60	Sebaconitrilo 2xTamiz molecular Porapack Q	Helio	30	201	TCD	AGA
Agilent Micro GC G2890A	40 y 100	Automática	0,0016	40 y 100	OV 1 Poraplot U	Helio	No indica	40 100	TCD	Praxair Air liquide AGA
Perkin Elmer Autosystem	No indica	Automática	0,25	110	2x DC 200 Tamiz molecular Hayesep T Capilar	Helio	4,58 30	200 250	TCD FID	AGA
Daniel 2350	80	Automática	0,25	80	Tamiz molecular Polimetilsiloxano	Helio	Total 100	80	TCD	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 6890	130	Manual	0,25	Rampa 110- 46 -110	Porapack Pona	Helio	Capilar: 0.3 Empacadas :66	250 300	TCD FID	AGA
Hewlett Packard 6890 Plus	100	Manual	0,25	Rampa de 80 a 120	Porapack Q Tamiz molecular DC 2000 Pona	Helio	Capilar: 0.3 Empacada: 75	202 275	TCD FID	No indica
Yokogawa GC 1000 E	80	Automática	0,30	80	2x Haysesep N 3x 15% OV 101 on Cromosorb 1x Cromosorb	Helio	440	80	TCD	AGA
Agilent 6890	200	Automática	0,25	80	Porapack N Tamiz molecular DC 2000 Pona	Helio	Total 712.4	202 275	TCD FID	AGA
Agilent 6890 A	200	Manual	1	80	Porapack N Tamiz molecular DC 2000 Pona	Helio	240 60	202 275	TCD FID	AGA
Shimadzu GC 14B	100	Automática	2	Rampa de 70 a 100	2 x Porapack N 1 x Porapack Q 2 x DC 2000	Helio	No indica	100	TCD	Takachiho Kagaku Air Liquide
HP 6890 (hidrocarburos) HP 4890D (CO ₂ y N ₂)	250	Manual	0,1	Rampa de 35 a 150	HP Plot	Helio	40	275	FID	Air liquide
	250	Manual	0,1	100	Porapack Tamiz molecular	Helio	30	150	TCD	Air liquide

TABLA 2
Datos enviados por los participantes

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
1	CO ₂	0,348	0,349	0,349	0,349	0,350	0,357	0,346	0,351	0,349	0,348	0,350	0,349
	Etano	3,919	3,920	3,915	3,918	3,923	3,906	3,891	3,907	3,898	3,901	3,914	3,904
	Nitrógeno	1,056	1,060	1,055	1,057	1,041	1,047	1,030	1,039	1,034	1,032	1,038	1,035
	Metano	89,496	89,688	89,261	89,482	89,584	88,967	88,776	89,109	89,017	88,748	89,096	88,954
	Propano	1,223	1,224	1,221	1,223	1,193	1,217	1,202	1,204	1,210	1,218	1,213	1,214
	n butano	0,379	0,377	0,378	0,378	0,368	0,375	0,373	0,372	0,375	0,375	0,375	0,375
	iso butano	0,365	0,365	0,366	0,365	0,356	0,364	0,359	0,360	0,361	0,363	0,362	0,362
	n pentano	0,081	0,079	0,080	0,080	0,078	0,080	0,079	0,079	0,080	0,079	0,080	0,080
	iso pentano	0,082	0,082	0,082	0,082	0,080	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081
	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
P. calorífico	9556												
2	CO ₂	0,3495	0,3492	0,3503	0,3496	0,3483	0,3491	0,3526	0,3500	-	-	-	-
	Etano	3,9362	3,9394	3,9451	3,9402	3,9266	3,9327	3,9623	3,9405	-	-	-	-
	Nitrógeno	1,1727	1,1821	1,1668	1,1739	1,1632	1,1600	1,1838	1,1690	-	-	-	-
	Metano	92,2289	92,2278	92,5606	92,3391	92,0329	92,1791	92,695	92,3023	-	-	-	-
	Propano	1,1729	1,1747	1,1761	1,1746	1,1695	1,1710	1,1823	1,1743	-	-	-	-
	n butano	0,3671	0,3659	0,3688	0,3673	0,3669	0,3699	0,3692	0,3686	-	-	-	-
	iso butano	0,3486	0,3481	0,3492	0,3486	0,3479	0,3490	0,3521	0,3496	-	-	-	-
	n pentano	0,0583	0,0539	0,0595	0,0573	0,0584	0,0602	0,0598	0,0595	-	-	-	-
	iso pentano	0,0462	0,0424	0,0474	0,0453	0,0471	0,0446	0,0434	0,0451	-	-	-	-
	n hexano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P. calorífico	9556												
3	CO ₂	0,334	0,332	0,337	0,3343	0,336	0,333	0,332	0,3337	0,334	0,337	0,338	0,3363
	Etano	3,986	3,976	3,991	3,9843	3,977	3,992	3,981	3,9833	3,980	3,991	3,981	3,9840
	Nitrógeno	1,087	1,087	1,089	1,0877	1,085	1,086	1,085	1,0853	1,085	1,086	1,085	1,0853
	Metano	92,443	92,477	92,449	92,4563	92,446	92,448	92,456	92,4500	92,449	92,437	92,459	92,4483
	Propano	1,220	1,220	1,218	1,2193	1,222	1,215	1,222	1,2197	1,221	1,218	1,222	1,2203
	n butano	0,379	0,376	0,377	0,3773	0,377	0,378	0,376	0,3770	0,376	0,377	0,379	0,3773
	iso butano	0,363	0,362	0,362	0,3623	0,363	0,360	0,363	0,3620	0,362	0,364	0,363	0,3630
	n pentano	0,083	0,080	0,084	0,0823	0,084	0,082	0,083	0,0830	0,080	0,081	0,080	0,0803
	iso pentano	0,079	0,079	0,077	0,0783	0,077	0,078	0,078	0,0777	0,079	0,076	0,080	0,0783
	n hexano	0,026	0,010	0,017	0,0177	0,033	0,027	0,024	0,0280	0,035	0,032	0,014	0,0270
P. calorífico	9546,45												

TABLA 2
Datos enviados por los participantes (Cont.)

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
4	CO ₂	0,363	0,365	0,365	0,364	0,365	0,365	0,364	0,365	0,370	0,365	0,366	0,367
	Etano	4,100	4,102	4,105	4,102	4,111	4,110	4,103	4,108	4,115	4,112	4,111	4,113
	Nitrógeno	1,108	1,121	1,117	1,115	1,102	1,106	1,101	1,103	1,096	1,107	1,103	1,102
	Metano	92,254	92,235	92,233	92,241	92,233	92,229	92,247	92,236	92,224	92,222	92,226	92,224
	Propano	1,216	1,219	1,221	1,219	1,224	1,226	1,221	1,224	1,228	1,229	1,229	1,229
	n butano	0,382	0,383	0,384	0,383	0,387	0,387	0,383	0,386	0,388	0,387	0,386	0,387
	iso butano	0,372	0,372	0,372	0,372	0,370	0,370	0,374	0,371	0,371	0,370	0,373	0,371
	n pentano	0,083	0,083	0,083	0,083	0,085	0,085	0,084	0,085	0,085	0,084	0,084	0,084
	iso pentano	0,089	0,089	0,089	0,089	0,090	0,090	0,089	0,090	0,090	0,090	0,09	0,090
	n hexano	0,032	0,032	0,032	0,032	0,033	0,033	0,033	0,033	0,033	0,032	0,032	0,032
P. calorífico	9551												
5	CO ₂	0,349	0,346	0,347	0,347	0,350	0,348	0,345	0,348	0,349	0,345	0,347	0,347
	Etano	4,113	4,074	4,081	4,089	4,123	4,090	4,056	4,090	4,122	4,063	4,090	4,092
	Nitrógeno	1,110	1,113	1,106	1,110	1,108	1,109	1,101	1,106	1,102	1,093	1,111	1,102
	Metano	92,484	92,528	92,518	92,510	92,458	92,506	92,561	92,508	92,472	92,561	92,504	92,512
	Propano	1,020	1,014	1,017	1,017	1,025	1,017	1,011	1,017	1,021	1,012	1,017	1,017
	n butano	0,347	0,347	0,349	0,348	0,351	0,348	0,347	0,349	0,350	0,347	0,349	0,349
	iso butano	0,365	0,365	0,367	0,366	0,369	0,366	0,365	0,367	0,368	0,365	0,367	0,367
	n pentano	0,080	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081
	iso pentano	0,086	0,087	0,088	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,088	0,087	0,087	0,087
	n hexano	0,046	0,046	0,046	0,046	0,047	0,047	0,046	0,047	0,047	0,046	0,047	0,047
P. calorífico	10028,8771												
6	CO ₂	0,3758	0,3720	0,3733	0,3737	0,3723	0,3663	0,3703	0,370	0,369	0,375	0,365	0,370
	Etano	4,2902	4,3402	4,3808	4,3370	4,3404	4,3533	4,4219	4,372	4,389	4,389	4,357	4,378
	Nitrógeno	1,0647	1,0850	1,0870	1,0789	1,0745	1,0779	1,0684	1,0736	1,055	1,070	1,074	1,066
	Metano	91,8894	91,8363	91,8094	91,8450	91,8298	91,8376	91,7275	91,798	91,802	91,790	91,827	91,806
	Propano	1,3883	1,3847	1,3724	1,3818	1,3936	1,3813	1,4175	1,397	1,393	1,392	1,397	1,394
	n butano	0,4175	0,4134	0,4062	0,4124	0,4149	0,4081	0,4126	0,412	0,411	0,407	0,407	0,408
	iso butano	0,3653	0,3617	0,3623	0,3631	0,3617	0,3663	0,3703	0,366	0,369	0,364	0,365	0,366
	n pentano	0,0835	0,0827	0,0878	0,0847	0,0851	0,0837	0,0846	0,084	0,084	0,086	0,083	0,084
	iso pentano	0,0835	0,0827	0,0878	0,0847	0,0851	0,0837	0,0846	0,084	0,084	0,086	0,083	0,084
	n hexano	0,0418	0,0413	0,0329	0,0387	0,0426	0,0419	0,0423	0,042	0,042	0,043	0,042	0,042
P. Calorífico	9594,03				9600,93				9600,8				

TABLA 2
Datos enviados por los participantes (Cont.)

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
7	CO ₂	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
	Etano	3,81	3,80	3,80	3,80	3,80	3,81	3,71	3,77	3,80	3,80	3,80	3,80
	Nitrógeno	0,63	0,63	0,61	0,62	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,63	0,63	0,62
	Metano	93,12	93,15	93,15	93,14	93,15	93,15	93,26	93,19	93,16	93,14	93,16	93,15
	Propano	1,14	1,12	1,13	1,13	1,13	1,12	1,11	1,12	1,12	1,13	1,11	1,12
	n butano	0,37	0,37	0,38	0,37	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,37	0,38	0,38
	iso butano	0,37	0,36	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
	n pentano	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077
	iso pentano	0,077	0,076	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077
	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
	P. Calorífico Inferior	8625,4 9554,8											
8	CO ₂	0,365	0,365	0,366	0,365	0,366	0,366	0,366	0,366	0,366	0,366	0,364	0,365
	Etano	4,115	4,114	4,114	4,114	4,117	4,118	4,115	4,117	4,120	4,118	4,114	4,117
	Nitrógeno	1,137	1,133	1,131	1,134	1,130	1,127	1,128	1,128	1,127	1,129	1,128	1,128
	Metano	92,257	92,264	92,261	92,261	92,262	92,267	92,267	92,265	92,256	92,255	92,261	92,257
	Propano	1,178	1,176	1,180	1,178	1,178	1,175	1,176	1,176	1,178	1,181	1,183	1,181
	n butano	0,369	0,369	0,370	0,369	0,369	0,368	0,369	0,369	0,370	0,370	0,371	0,370
	iso butano	0,383	0,382	0,382	0,382	0,383	0,382	0,382	0,382	0,384	0,383	0,384	0,384
	n pentano	0,082	0,081	0,081	0,081	0,083	0,083	0,082	0,083	0,082	0,082	0,082	0,082
	iso pentano	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,082	0,082	0,082	0,082	0,082	0,081	0,082
	n hexano	0,033	0,035	0,034	0,034	0,031	0,032	0,033	0,032	0,035	0,034	0,032	0,034
	P. calorífico	9539 9539 9541											
9a	CO ₂	0,3319	0,3323	0,3313	0,3318	0,3310	0,3314	0,3315	0,3313	0,3318	0,3314	0,3312	0,3315
	Etano	4,0696	4,0672	4,0681	4,0683	4,0696	4,0684	4,0681	4,0687	4,0671	4,0658	4,0703	4,0677
	Nitrógeno	1,1061	1,1070	1,1067	1,1066	1,1057	1,1056	1,1064	1,1059	1,1059	1,1054	1,1073	1,1062
	Metano	92,3204	92,3211	92,3223	92,3213	92,3210	92,3235	92,3220	92,3222	92,3240	92,3273	92,3175	92,3229
	Propano	1,2313	1,2314	1,2316	1,2314	1,2312	1,2309	1,2316	1,2312	1,2309	1,2310	1,2314	1,2311
	n butano	0,3756	0,3764	0,3760	0,3760	0,3753	0,3753	0,3762	0,3756	0,3768	0,3757	0,3766	0,3764
	iso butano	0,3691	0,3693	0,3690	0,3691	0,3690	0,3687	0,3689	0,3689	0,3693	0,3694	0,3693	0,3693
	n pentano	0,0815	0,0810	0,0803	0,0809	0,0822	0,0813	0,0809	0,0815	0,0801	0,0801	0,0813	0,0805
	iso pentano	0,0843	0,0839	0,0841	0,0841	0,0846	0,0844	0,0840	0,0843	0,0837	0,0834	0,0846	0,0839
	n hexano	0,0303	0,0304	0,0304	0,0304	0,0304	0,0304	0,0304	0,0304	0,0304	0,0305	0,0304	0,0304
	P. calorífico	9547											

TABLA 2
Datos enviados por los participantes (Cont.)

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
9b	CO ₂	0,429473	0,492726	0,491103	0,471101	0,539124	0,529075	0,532866	0,533688	0,527444	0,525651	0,525151	0,526082
	Etano	4,098424	4,095947	4,096897	4,097089	4,100195	4,086363	4,096019	4,094192	4,099624	4,107087	4,102015	4,102909
	Nitrógeno	1,108709	1,090355	1,094887	1,097984	1,095726	1,092189	1,094126	1,094014	1,093434	1,094607	1,094336	1,094126
	Metano	92,42399	92,37419	92,36377	92,38732	92,47396	92,41297	92,44361	92,44352	92,50311	92,53500	92,56193	92,53335
	Propano	1,097235	1,099015	1,099379	1,098543	1,013772	1,058971	1,033436	1,035393	0,999944	0,983975	0,966510	0,983476
	n butano	0,334526	0,336637	0,338698	0,336620	0,308240	0,326617	0,318041	0,317633	0,309150	0,299786	0,297908	0,302281
	iso butano	0,338617	0,339615	0,340141	0,339458	0,314484	0,328632	0,320654	0,321257	0,309937	0,304274	0,299748	0,304653
	n pentano	0,067524	0,069404	0,071669	0,069532	0,061844	0,066542	0,064692	0,064359	0,063389	0,059708	0,060496	0,061198
	iso pentano	0,069242	0,070013	0,071669	0,070308	0,063443	0,067790	0,06682	0,066018	0,064586	0,061425	0,062169	0,062727
	n hexano	0,032262	0,032094	0,032038	0,032131	0,029214	0,030845	0,029871	0,029977	0,029387	0,028484	0,029103	0,028991
P. calorífico	9476,66												
9c	CO ₂	0,418097	0,515686	0,416180	0,449988	0,417428	0,417512	0,418909	0,417950	0,413570	0,416858	0,414441	0,414956
	Etano	4,106824	4,109588	4,110227	4,108880	4,108263	4,107233	4,109459	4,108318	4,106474	4,107359	4,108757	4,107530
	Nitrógeno	1,086882	1,086049	1,083935	1,085622	1,086683	1,096593	1,096836	1,093371	1,084637	1,084051	1,086712	1,085133
	Metano	92,24715	92,24283	92,24687	92,24562	92,24145	92,23240	92,22840	92,23408	92,23704	92,24223	92,24135	92,24021
	Propano	1,205263	1,207763	1,205173	1,206066	1,210379	1,207978	1,207719	1,208692	1,222658	1,212693	1,211738	1,215696
	n butano	0,374299	0,375088	0,375113	0,374833	0,374618	0,375472	0,375781	0,375290	0,37407	0,375145	0,375414	0,374876
	iso butano	0,353112	0,354034	0,353759	0,353635	0,353359	0,354073	0,354182	0,353871	0,352728	0,352852	0,354052	0,353211
	n pentano	0,083353	0,083551	0,083573	0,083492	0,083240	0,083561	0,083609	0,083479	0,085119	0,083724	0,083132	0,083473
	iso pentano	0,085110	0,085264	0,085301	0,085225	0,084907	0,084280	0,085157	0,085115	0,083563	0,085061	0,084665	0,084948
	n hexano	0,039909	0,040150	0,039868	0,039976	0,039673	0,039901	0,039946	0,039840	0,040143	0,040025	0,039741	0,03997
P. calorífico	9541,33												
10	CO ₂	0,357	0,357	0,358	0,357	-	-	-	-	-	-	-	-
	Etano	4,123	4,122	4,122	4,122	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nitrógeno	1,095	1,091	1,095	1,094	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metano	92,28	92,28	95,28	95,28	-	-	-	-	-	-	-	-
	Propano	1,205	1,207	1,201	1,204	-	-	-	-	-	-	-	-
	n butano	0,3720	0,3730	0,3730	0,3730	-	-	-	-	-	-	-	-
	iso butano	0,3640	0,3640	0,3640	0,3640	-	-	-	-	-	-	-	-
	n pentano	0,0820	0,0810	0,0820	0,0820	-	-	-	-	-	-	-	-
	iso pentano	0,0840	0,0840	0,0850	0,0840	-	-	-	-	-	-	-	-
	n hexano	0,0420	0,0420	0,0430	0,0420	-	-	-	-	-	-	-	-
P. calorífico	9545												

TABLA 2
Datos enviados por los participantes (Cont.)

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
11	CO ₂	0,33	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
	Etano	3,93	3,92	3,93	3,93	3,93	3,92	3,93	3,93	3,92	3,93	3,92	3,92
	Nitrógeno	1,00	0,96	0,96	0,97	1,20	1,07	1,04	1,10	1,04	1,19	1,27	1,17
	Metano	92,71	92,76	92,77	92,75	92,42	92,66	92,64	92,57	92,68	92,48	92,45	92,54
	Propano	1,14	1,13	1,13	1,13	1,17	1,13	1,15	1,15	1,13	1,15	1,13	1,14
	n butano	0,36	0,35	0,35	0,35	0,37	0,35	0,36	0,36	0,35	0,36	0,35	0,35
	iso butano	0,35	0,35	0,34	0,35	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
	n pentano	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
	iso pentano	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
	n hexano	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03
	P. calorífico	9494,22											
Inferior	8570,44												
12	CO ₂	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Etano	4,04	4,06	4,05	4,05	4,03	4,04	4,04	4,04	4,03	4,04	4,05	4,04
	Nitrógeno	0,96	0,96	0,96	0,96	0,97	0,99	0,98	0,98	0,99	0,98	0,98	0,98
	Metano	92,518	92,476	92,523	92,506	92,504	92,481	92,479	92,488	92,490	92,491	92,473	92,485
	Propano	1,21	1,23	1,20	1,21	1,21	1,21	1,22	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
	n butano	0,37	0,38	0,37	0,37	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
	iso butano	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
	n pentano	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
	iso pentano	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
	n hexano	0,038	0,037	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038
	P. calorífico	9552											
13	CO ₂	0,359	0,359	0,359	0,359	0,360	0,359	0,359	0,359	0,359	0,358	0,357	0,358
	Etano	4,058	4,057	4,057	4,057	4,054	4,053	4,050	4,052	4,051	4,052	4,050	4,051
	Nitrógeno	1,116	1,121	1,117	1,118	1,115	1,114	1,111	1,113	1,113	1,113	1,117	1,114
	Metano	92,350	92,341	92,341	92,344	92,340	92,338	92,339	92,339	92,336	92,332	92,337	92,335
	Propano	1,191	1,195	1,196	1,194	1,200	1,201	1,204	1,202	1,205	1,208	1,205	1,206
	n butano	0,375	0,375	0,376	0,375	0,376	0,378	0,378	0,378	0,379	0,379	0,377	0,378
	iso butano	0,358	0,359	0,360	0,359	0,360	0,362	0,362	0,362	0,362	0,362	0,361	0,362
	n pentano	0,079	0,079	0,080	0,079	0,079	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080
	iso pentano	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081	0,082	0,081	0,082	0,082	0,082	0,082
	n hexano	0,033	0,034	0,033	0,033	0,034	0,033	0,034	0,034	0,034	0,035	0,034	0,034
	P. calorífico	9537											

TABLA 2
Datos enviados por los participantes (Cont.)

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
14	CO ₂	-	-	-	0,345	-	-	-	0,345	-	-	-	0,346
	Etano	-	-	-	3,987	-	-	-	3,993	-	-	-	3,996
	Nitrógeno	-	-	-	1,140	-	-	-	1,129	-	-	-	1,131
	Metano	-	-	-	92,298	-	-	-	92,303	-	-	-	92,274
	Propano	-	-	-	1,263	-	-	-	1,264	-	-	-	1,265
	n butano	-	-	-	0,390	-	-	-	0,391	-	-	-	0,399
	iso butano	-	-	-	0,369	-	-	-	0,369	-	-	-	0,378
	n pentano	-	-	-	0,083	-	-	-	0,083	-	-	-	0,084
	iso pentano	-	-	-	0,085	-	-	-	0,083	-	-	-	0,086
	n hexano	-	-	-	0,040	-	-	-	0,040	-	-	-	0,040
P. calorífico	9550												
15	CO ₂	0,358	0,357	0,357	0,357	0,357	0,356	0,359	0,357	0,358	0,360	0,358	0,359
	Etano	4,062	4,067	4,066	4,065	4,065	4,065	4,071	4,067	4,064	4,068	4,072	4,068
	Nitrógeno	1,109	1,107	1,108	1,108	1,108	1,110	1,112	1,110	1,110	1,112	1,112	1,111
	Metano	92,315	92,315	92,311	92,314	92,313	92,305	92,298	92,305	92,305	93,302	92,302	92,303
	Propano	1,220	1,220	1,223	1,221	1,222	1,229	1,221	1,224	1,226	1,225	1,220	1,224
	n butano	0,384	0,383	0,382	0,383	0,382	0,384	0,383	0,383	0,383	0,385	0,383	0,384
	iso butano	0,036	0,362	0,363	0,363	0,366	0,362	0,365	0,364	0,365	0,360	0,364	0,363
	n 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
	iso pentano	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077
	n hexano	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036
P. calorífico	9545,28												
16	CO ₂	0,361	0,361	0,361	0,361	0,360	0,362	0,359	0,36	-	-	-	-
	Etano	3,96	3,96	3,94	3,95	3,97	3,95	3,96	3,96	-	-	-	-
	Nitrógeno	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	-	-	-	-
	Metano	92,4	92,3	91,8	92,2	92,6	92,0	92,4	92,3	-	-	-	-
	Propano	1,18	1,18	1,18	1,18	1,19	1,18	1,18	1,18	-	-	-	-
	n butano	0,370	0,369	0,368	0,369	0,371	0,369	0,371	0,370	-	-	-	-
	iso butano	0,368	0,368	0,366	0,367	0,370	0,368	0,369	0,369	-	-	-	-
	n pentano	0,082	0,082	0,082	0,082	0,082	0,082	0,082	0,082	-	-	-	-
	iso pentano	0,083	0,083	0,083	0,083	0,084	0,083	0,083	0,083	-	-	-	-
	n hexano	0,043	0,043	0,043	0,043	0,043	0,043	0,043	0,043	-	-	-	-
P. calorífico													

TABLA 2
Datos enviados por los participantes (Cont.)

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
17	CO ₂	0,377	0,381	0,384	0,381	-	-	-	-	-	-	-	-
	Etano	4,276	4,376	4,383	4,345	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nitrógeno	1,217	1,222	1,229	1,223	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metano	91,166	91,017	91,051	91,078	-	-	-	-	-	-	-	-
	Propano	1,250	1,278	1,282	1,270	-	-	-	-	-	-	-	-
	n butano	0,389	0,381	0,386	0,385	-	-	-	-	-	-	-	-
	iso butano	0,377	0,379	0,379	0,378	-	-	-	-	-	-	-	-
	n pentano	0,083	0,082	0,084	0,083	-	-	-	-	-	-	-	-
	iso pentano	0,081	0,084	0,086	0,084	-	-	-	-	-	-	-	-
	n hexano	0,034	0,039	0,04	0,038	-	-	-	-	-	-	-	-
	P. calorífico	9495,8											



Tabla 3
Valores medios normalizados

n° part	CO ₂	etano	N ₂	Metano	propano	n butano	i butano	n pentano	i pentano	n hexano
1	0,362	4,046	1,080	92,287	1,256	0,388	0,375	0,082	0,084	0,040
2	0,350	3,940	1,171	92,321	1,174	0,368	0,349	0,058	0,045	n.i.
3	0,335	3,984	1,086	92,452	1,220	0,377	0,362	0,082	0,078	0,024
4	0,365	4,108	1,107	92,234	1,224	0,385	0,372	0,084	0,090	0,032
5	0,347	4,090	1,106	92,510	1,017	0,348	0,366	0,081	0,087	0,046
6	0,371	4,362	1,073	91,817	1,391	0,411	0,365	0,084	0,084	0,041
7	0,370	3,792	0,619	93,160	1,123	0,377	0,369	0,077	0,077	0,039
8	0,366	4,116	1,130	92,261	1,178	0,369	0,383	0,082	0,081	0,033
9a	0,332	4,068	1,106	92,322	1,231	0,376	0,369	0,081	0,084	0,030
9b	0,510	4,098	1,095	92,455	1,039	0,319	0,322	0,065	0,066	0,030
9c	0,428	4,108	1,088	92,240	1,210	0,375	0,354	0,083	0,085	0,040
10	0,357	4,122	1,094	93,278	1,204	0,373	0,364	0,082	0,084	0,042
11	0,339	3,926	1,081	92,619	1,140	0,356	0,350	0,081	0,081	0,033
12	0,400	4,043	0,973	92,493	1,210	0,377	0,350	0,080	0,080	0,038
13	0,359	4,054	1,115	92,339	1,201	0,377	0,361	0,080	0,081	0,034
14	0,345	3,992	1,133	92,292	1,264	0,394	0,372	0,083	0,085	0,040
15	0,358	4,067	1,110	92,307	1,223	0,383	0,363	0,075	0,077	0,036
16	0,361	3,964	1,112	92,430	1,184	0,370	0,369	0,082	0,083	0,043
17	0,383	4,377	1,232	91,753	1,279	0,388	0,381	0,084	0,084	0,038

Tabla 4
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part	CO ₂ (%molar)			T	Etano (%molar)			T	Nitrógeno (%molar)			T
	1	0,360	0,364	0,362		4,040	4,047	4,050		1,090	1,077	1,073
2	0,349	0,349	0,351		3,938	3,936	3,948		1,177	1,165	1,172	
3	0,334	0,334	0,336		3,984	3,983	3,984		1,088	1,085	1,085	
4	0,364	0,365	0,367		4,102	4,108	4,113		1,115	1,103	1,102	
5	0,347	0,348	0,347		4,089	4,090	4,092		1,110	1,106	1,102	
6	0,374	0,370	0,370		4,337	4,372	4,378	C	1,079	1,074	1,066	
7	0,370	0,370	0,370		3,803	3,773	3,800		0,623	0,610	0,623	I
8	0,365	0,366	0,365		4,114	4,117	4,117		1,134	1,128	1,128	
9a	0,332	0,331	0,331		4,068	4,069	4,068		1,107	1,106	1,106	
9b	0,471	0,534	0,526	I	4,097	4,094	4,103		1,098	1,094	1,094	
9c	0,450	0,418	0,415	C	4,109	4,108	4,108		1,086	1,093	1,085	
10	0,357	0,357	0,358		4,123	4,122	4,122		1,095	1,091	1,095	
11	0,337	0,340	0,340		3,927	3,927	3,923		0,973	1,103	1,167	C
12	0,400	0,400	0,400		4,050	4,040	4,040		0,960	0,980	0,980	
13	0,359	0,359	0,358		4,057	4,052	4,051		1,118	1,113	1,114	
14	0,345	0,345	0,346		3,987	3,993	3,996		1,140	1,129	1,131	
15	0,357	0,357	0,359		4,065	4,067	4,068		1,108	1,110	1,111	
16	0,361	0,361	0,361		3,964	3,965	3,965		1,111	1,113	1,113	
17	0,380	0,384	0,387		4,308	4,410	4,414	C	1,226	1,231	1,238	

n° part	Metano (%molar)			T	Propano (%molar)			T	n butano (%molar)			T
	1	92,275	92,302	92,283		1,261	1,247	1,259		0,390	0,385	0,389
2	92,228	92,297	92,437		1,174	1,173	1,177		0,367	0,368	0,370	
3	92,456	92,450	92,448		1,219	1,220	1,220		0,377	0,377	0,377	
4	92,241	92,236	92,224		1,219	1,224	1,229		0,383	0,386	0,387	
5	92,510	92,508	92,512		1,017	1,017	1,017		0,348	0,349	0,349	
6	91,845	91,798	91,806		1,382	1,397	1,394		0,412	0,412	0,408	
7	93,140	93,187	93,153		1,130	1,120	1,120		0,373	0,380	0,377	
8	92,261	92,265	92,257		1,178	1,176	1,181		0,369	0,369	0,370	
9a	92,321	92,322	92,323		1,231	1,231	1,231		0,376	0,376	0,376	
9b	92,387	92,444	92,533		1,099	1,035	0,983	C	0,337	0,318	0,302	C
9c	92,246	92,234	92,240		1,206	1,209	1,216		0,375	0,375	0,375	
10	92,276	92,279	95,278	C	1,205	1,207	1,201		0,372	0,373	0,373	
11	92,747	92,573	92,537		1,133	1,150	1,137		0,353	0,360	0,353	
12	92,506	92,488	92,485		1,210	1,210	1,210		0,370	0,380	0,380	
13	92,344	92,339	92,335		1,194	1,202	1,206		0,375	0,378	0,378	
14	92,298	92,303	92,274		1,263	1,264	1,265		0,390	0,391	0,399	
15	92,314	92,305	92,303		1,221	1,224	1,224		0,383	0,383	0,384	
16	92,436	92,425	92,429		1,181	1,188	1,183		0,370	0,370	0,371	
17	91,855	91,715	91,689		1,259	1,288	1,291	C	0,392	0,384	0,389	

T: resultado del tratamiento estadístico

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

I: datos considerados como inconsistentes



Tabla 4 (Cont.)
Resultados luego del tratamiento estadístico

n° part	iso butano (%molar)			T	n pentano (%molar)			T	iso pentano (%molar)			T
1	0,377	0,373	0,376		0,082	0,082	0,083		0,085	0,084	0,084	
2	0,348	0,349	0,351		0,056	0,059	0,060	C	0,044	0,047	0,044	I
3	0,362	0,362	0,363		0,082	0,083	0,080	C	0,078	0,078	0,078	
4	0,372	0,371	0,371		0,083	0,085	0,084		0,089	0,090	0,090	
5	0,366	0,367	0,367		0,081	0,081	0,081		0,087	0,087	0,087	
6	0,363	0,366	0,366		0,085	0,084	0,084		0,085	0,084	0,084	
7	0,367	0,370	0,370		0,077	0,077	0,077		0,077	0,077	0,077	
8	0,382	0,382	0,384		0,081	0,083	0,082		0,081	0,082	0,082	
9a	0,369	0,369	0,369		0,081	0,081	0,081		0,084	0,084	0,084	
9b	0,339	0,321	0,305	C	0,070	0,064	0,061	C	0,070	0,066	0,063	C
9c	0,354	0,354	0,353		0,083	0,083	0,083		0,085	0,085	0,085	
10	0,364	0,364	0,364		0,082	0,081	0,082		0,084	0,084	0,085	
11	0,347	0,353	0,350		0,080	0,083	0,080	C	0,080	0,083	0,080	C
12	0,350	0,350	0,350		0,080	0,080	0,080		0,080	0,080	0,080	
13	0,359	0,362	0,362		0,079	0,080	0,080		0,081	0,081	0,082	
14	0,369	0,369	0,378		0,083	0,083	0,084		0,085	0,083	0,086	C
15	0,363	0,364	0,363		0,075	0,075	0,075		0,077	0,077	0,077	
16	0,368	0,369	0,369		0,082	0,082	0,082		0,083	0,084	0,083	
17	0,380	0,382	0,382		0,084	0,083	0,085		0,082	0,085	0,087	C

n° part	Hexano (%molar)			T
1	0,040	0,040	0,040	
2	---	---	---	
3	0,018	0,028	0,027	I
4	0,032	0,033	0,032	
5	0,046	0,047	0,047	
6	0,039	0,042	0,042	C
7	0,039	0,039	0,039	
8	0,034	0,032	0,034	C
9a	0,030	0,030	0,030	
9b	0,032	0,030	0,029	C
9c	0,040	0,040	0,040	
10	0,042	0,042	0,043	
11	0,030	0,037	0,033	C
12	0,038	0,038	0,038	
13	0,033	0,034	0,034	
14	0,040	0,040	0,040	
15	0,036	0,036	0,036	
16	0,043	0,043	0,043	
17	0,034	0,039	0,040	C

T: resultado del tratamiento estadístico

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

I: datos considerados como inconsistentes

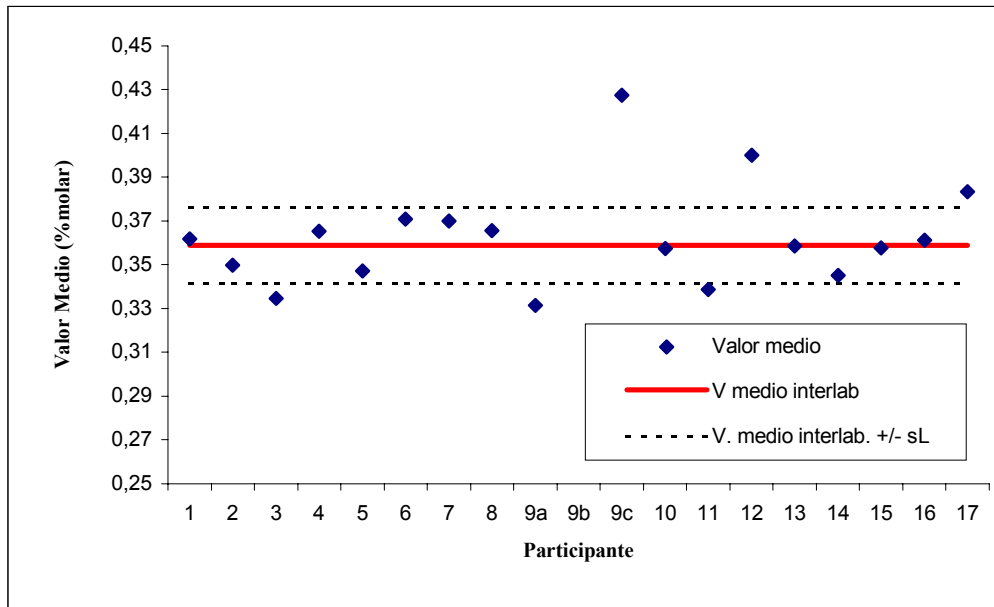
Tabla 5
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio

n° part	CO ₂		Etano		Nitrógeno		Metano		Propano	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	0,362	0,8	4,046	0,4	1,080	-2,4	92,287	-0,1	1,256	4,4
2	0,350	-2,5	3,940	-2,2	1,171	5,9	92,321	0,0	1,174	-2,4
3	0,335	-6,7	3,984	-1,2	1,086	-1,9	92,452	0,1	1,220	1,4
4	0,365	1,8	4,108	1,9	1,107	0,0	92,234	-0,1	1,224	1,7
5	0,347	-3,2	4,090	1,5	1,106	-0,1	92,510	0,2	1,017	-15,5
6	0,371	3,4	4,362	8,2	1,073	-3,0	91,817	-0,6	1,391	15,6
7	0,370	3,1	3,792	-5,9	0,619	-44,1	93,160	0,9	1,123	-6,6
8	0,366	1,9	4,116	2,1	1,130	2,1	92,261	-0,1	1,178	-2,0
9a	0,332	-7,6	4,068	0,9	1,106	0,0	92,322	0,0	1,231	2,4
9b	0,510	42,2	4,098	1,7	1,095	-1,0	92,455	0,1	1,039	-13,6
9c	0,428	19,2	4,108	1,9	1,088	-1,7	92,240	-0,1	1,210	0,6
10	0,357	-0,4	4,122	2,3	1,094	-1,2	93,278	1,0	1,204	0,1
11	0,339	-5,6	3,926	-2,6	1,081	-2,3	92,619	0,3	1,140	-5,2
12	0,400	11,5	4,043	0,3	0,973	-12,0	92,493	0,2	1,210	0,6
13	0,359	0,0	4,054	0,6	1,115	0,8	92,339	0,0	1,201	-0,2
14	0,345	-3,8	3,992	-1,0	1,133	2,4	92,292	-0,1	1,264	5,1
15	0,358	-0,3	4,067	0,9	1,110	0,3	92,307	0,0	1,223	1,7
16	0,361	0,7	3,964	-1,6	1,112	0,5	92,430	0,1	1,184	-1,6
17	0,383	6,9	4,377	8,6	1,232	11,3	91,753	-0,6	1,279	6,4

n° part	n butano		iso butano		n pentano		iso pentano		Hexano	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	0,388	2,8	0,375	2,7	0,082	1,2	0,084	1,7	0,040	4,9
2	0,368	-2,5	0,349	-4,4	0,058	-28,3	0,045	-45,3	---	---
3	0,377	0,0	0,362	-0,8	0,082	0,6	0,078	-5,5	0,024	-37,0
4	0,385	2,1	0,372	1,7	0,084	3,2	0,090	8,4	0,032	-15,6
5	0,348	-7,7	0,366	0,3	0,081	-0,6	0,087	5,4	0,046	20,7
6	0,411	8,9	0,365	0,0	0,084	3,8	0,084	2,3	0,041	6,8
7	0,377	-0,2	0,369	1,0	0,077	-5,4	0,077	-6,9	0,039	1,4
8	0,369	-2,1	0,383	4,8	0,082	0,8	0,081	-1,4	0,033	-13,6
9a	0,376	-0,4	0,369	1,1	0,081	-0,5	0,084	1,8	0,030	-21,0
9b	0,319	-15,5	0,322	-11,9	0,065	-20,1	0,066	-19,7	0,030	-21,1
9c	0,375	-0,6	0,354	-3,2	0,083	2,6	0,085	3,0	0,040	3,8
10	0,373	-1,2	0,364	-0,3	0,082	0,3	0,084	2,1	0,042	10,1
11	0,356	-5,8	0,350	-4,2	0,081	-0,3	0,081	-1,8	0,033	-13,3
12	0,377	-0,2	0,350	-4,2	0,080	-1,7	0,080	-3,2	0,038	-1,2
13	0,377	-0,1	0,361	-1,2	0,080	-2,0	0,081	-1,7	0,034	-12,0
14	0,394	4,3	0,372	1,9	0,083	2,6	0,085	2,4	0,040	3,3
15	0,383	1,6	0,363	-0,5	0,075	-7,8	0,077	-6,8	0,036	-6,4
16	0,370	-1,8	0,369	1,0	0,082	0,9	0,083	0,9	0,043	12,0
17	0,388	2,9	0,381	4,4	0,084	2,7	0,084	2,0	0,038	-1,3



Gráfico 1
Datos enviados por los participantes – CO₂



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
9b	0,51

Gráfico 2
Datos enviados por los participantes – Etano

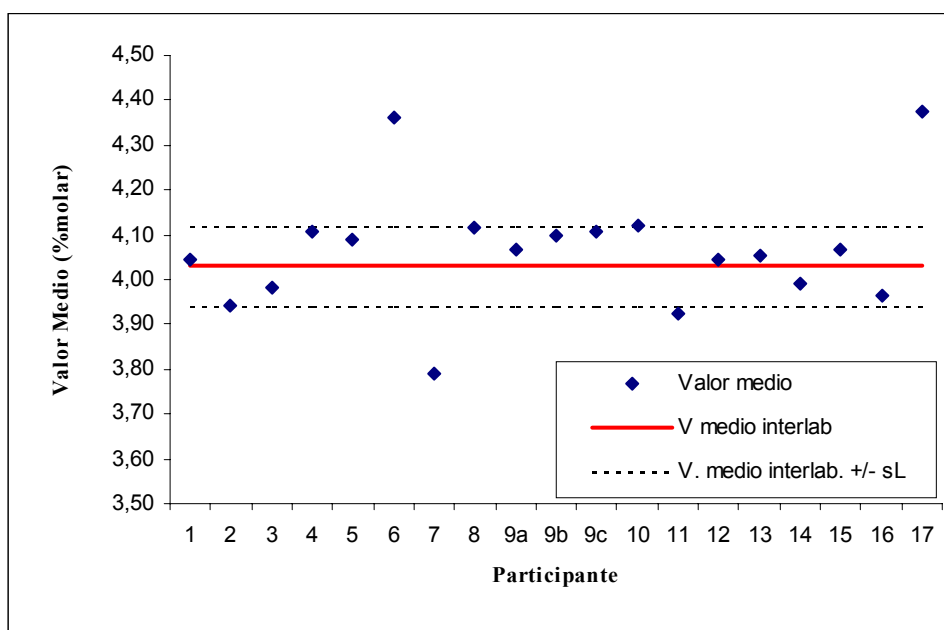
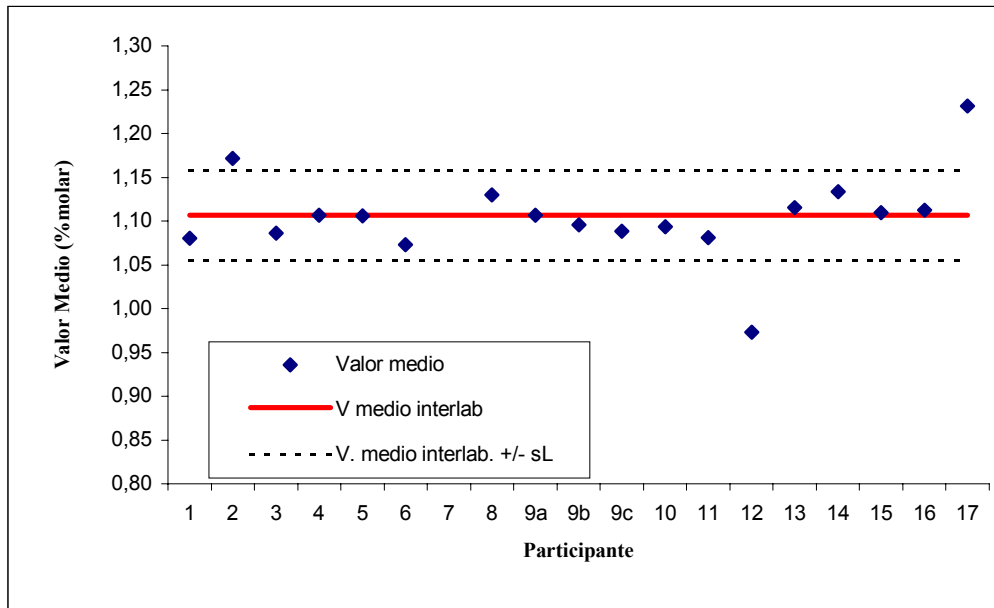


Gráfico 3
Datos enviados por los participantes – Nitrógeno



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
7	0,619

Gráfico 4
Datos enviados por los participantes – Metano

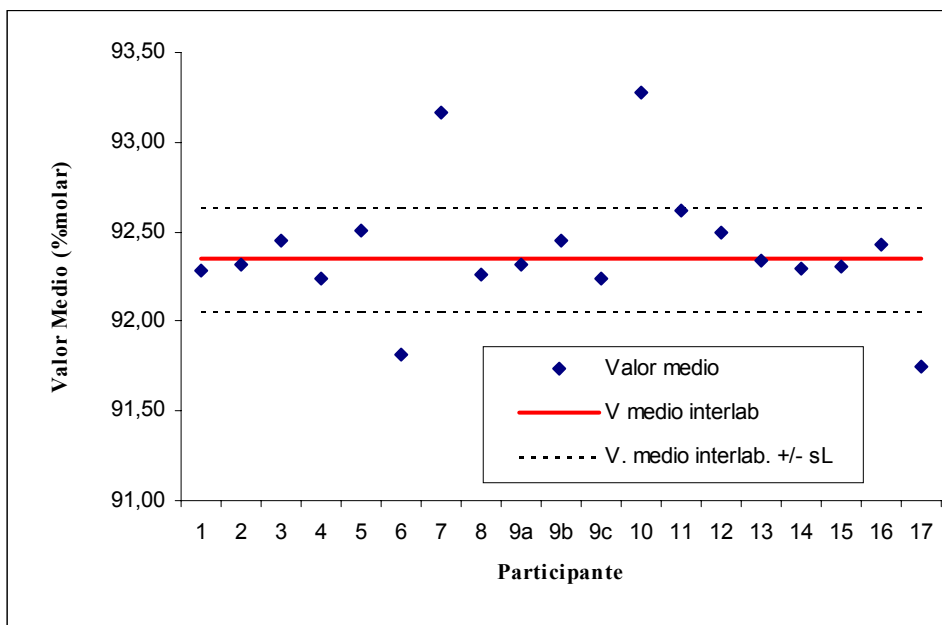


Gráfico 5
Datos enviados por los participantes – Propano

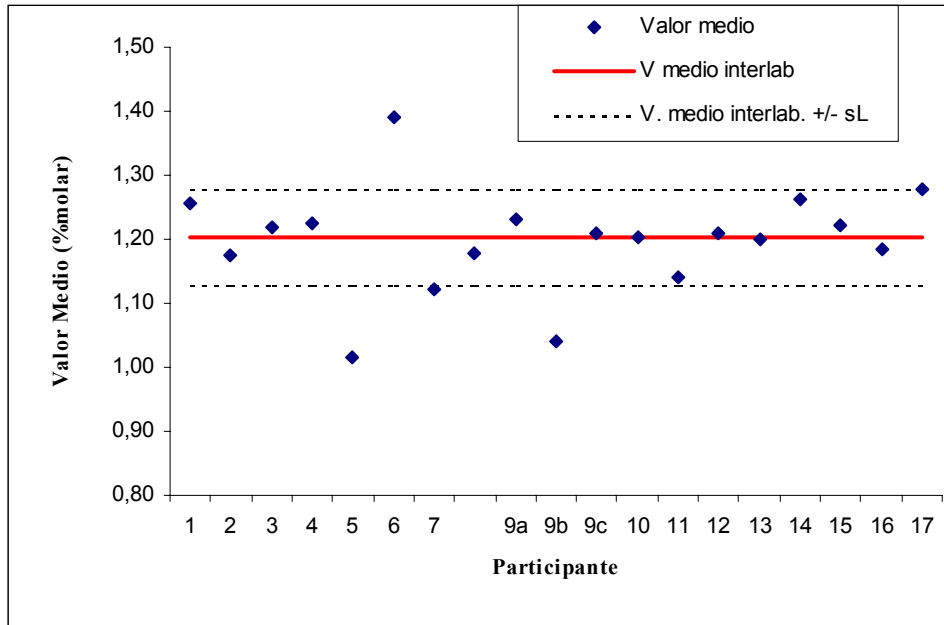


Gráfico 6
Datos enviados por los participantes – n butano

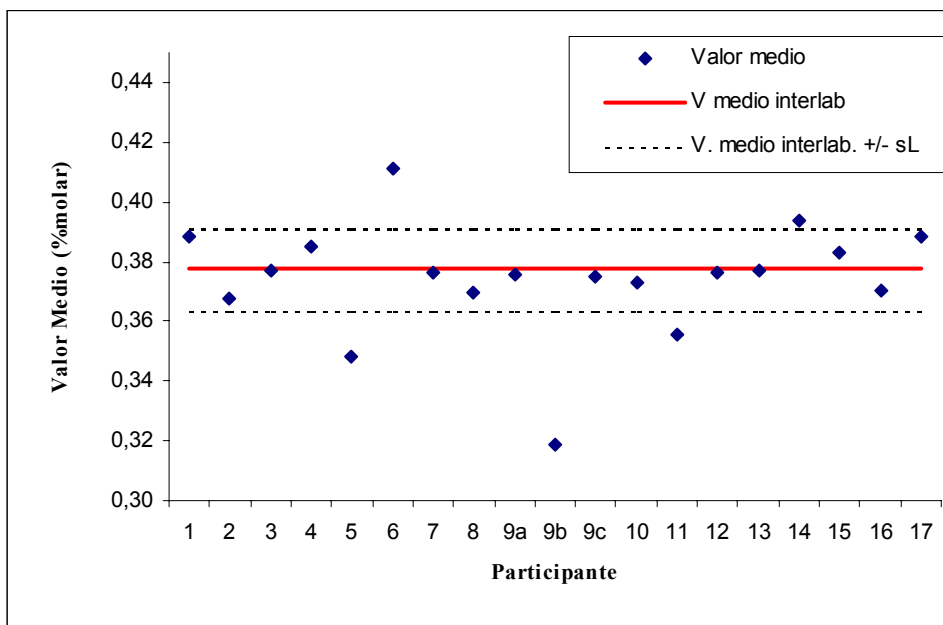


Gráfico 7
Datos enviados por los participantes – iso butano

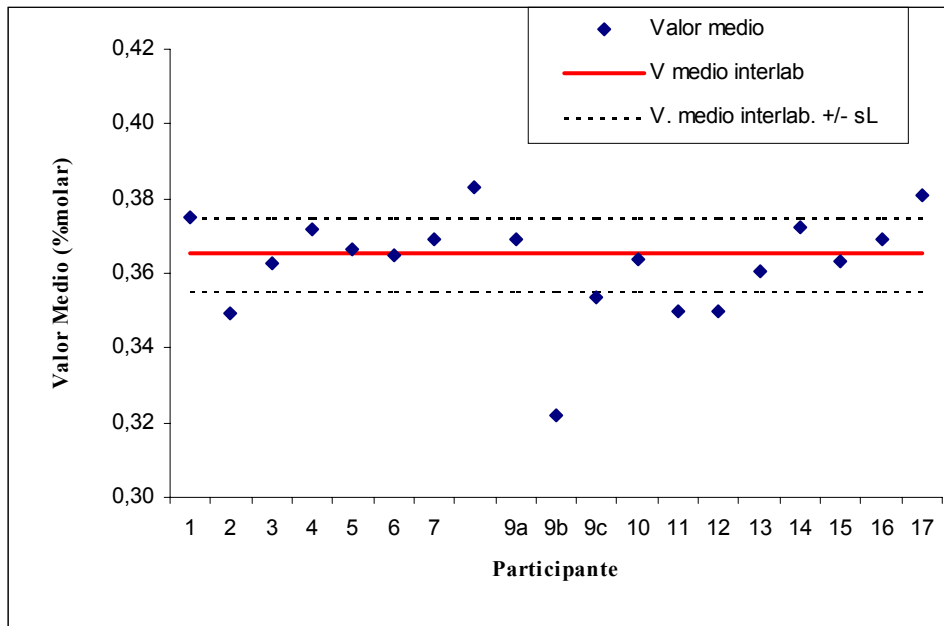
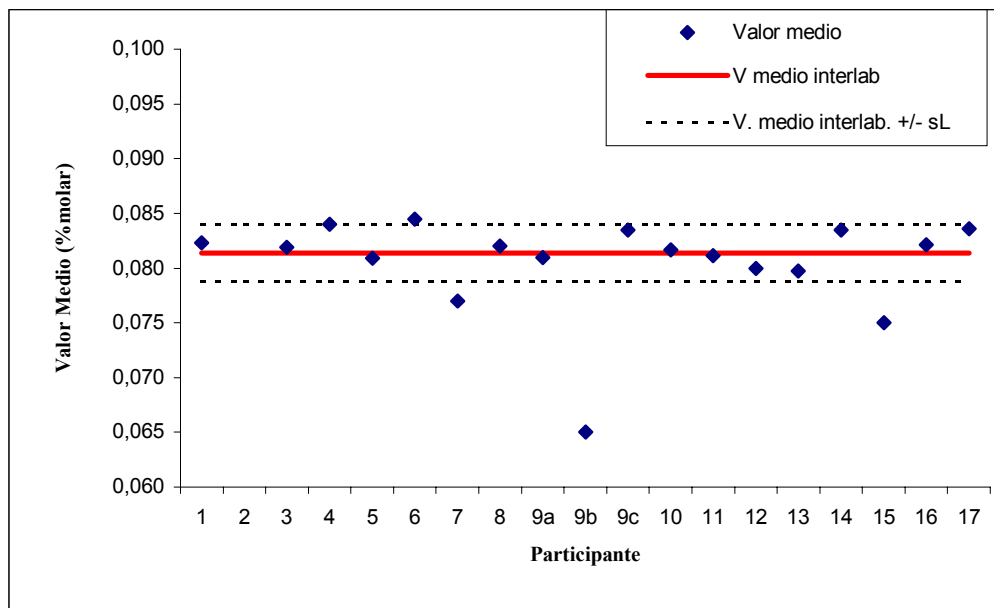


Gráfico 8
Datos enviados por los participantes – n pentano

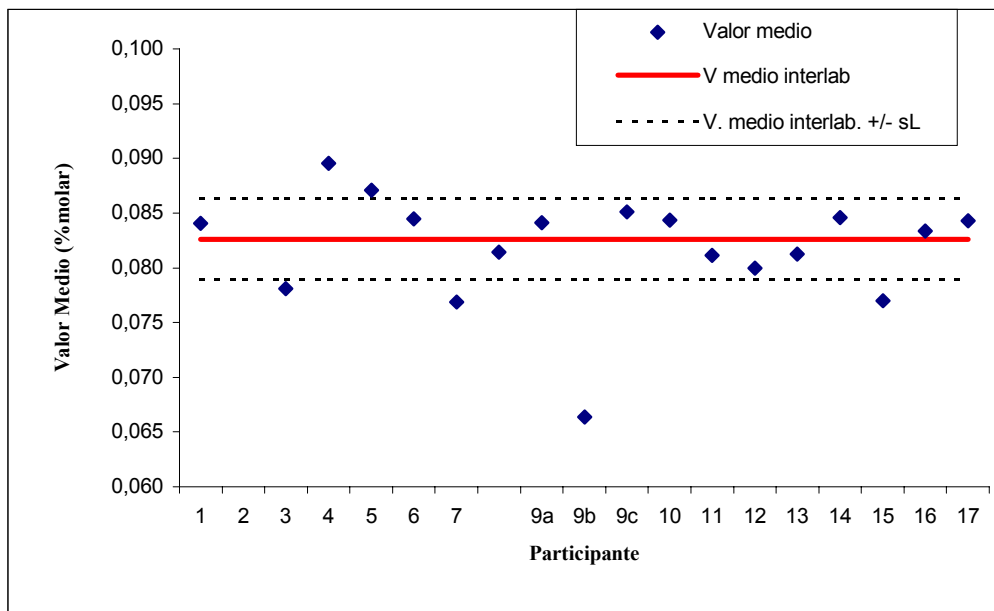


Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
2	0,058



Gráfico 9
Datos enviados por los participantes – iso pentano



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
2	0,045

Gráfico 10
Datos enviados por los participantes – Hexano

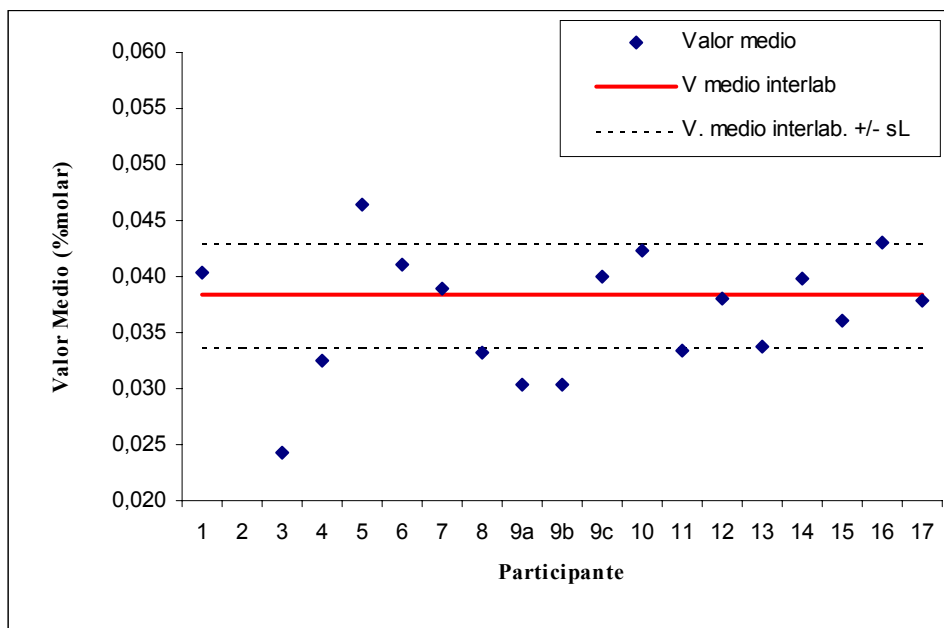
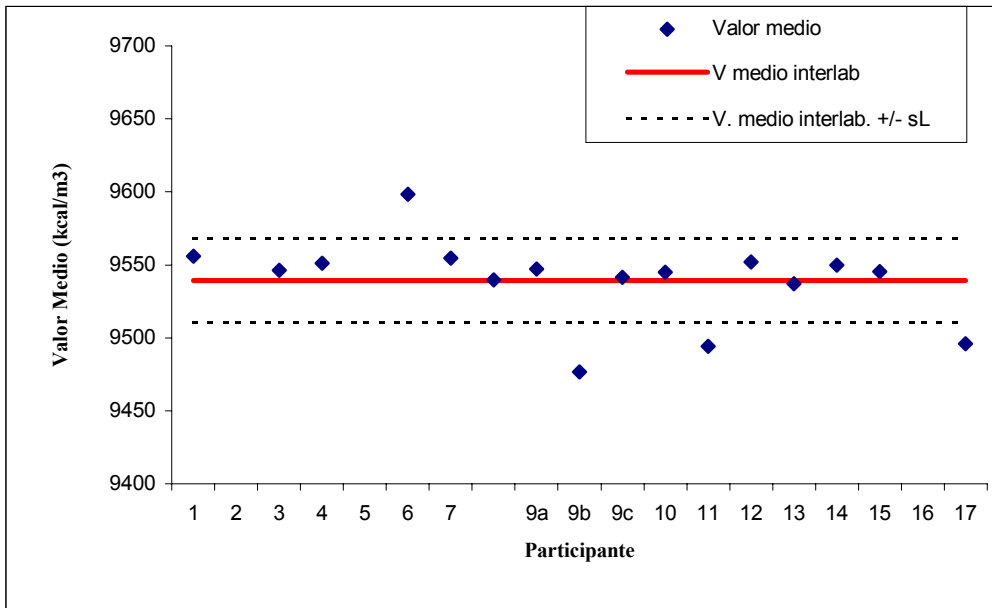


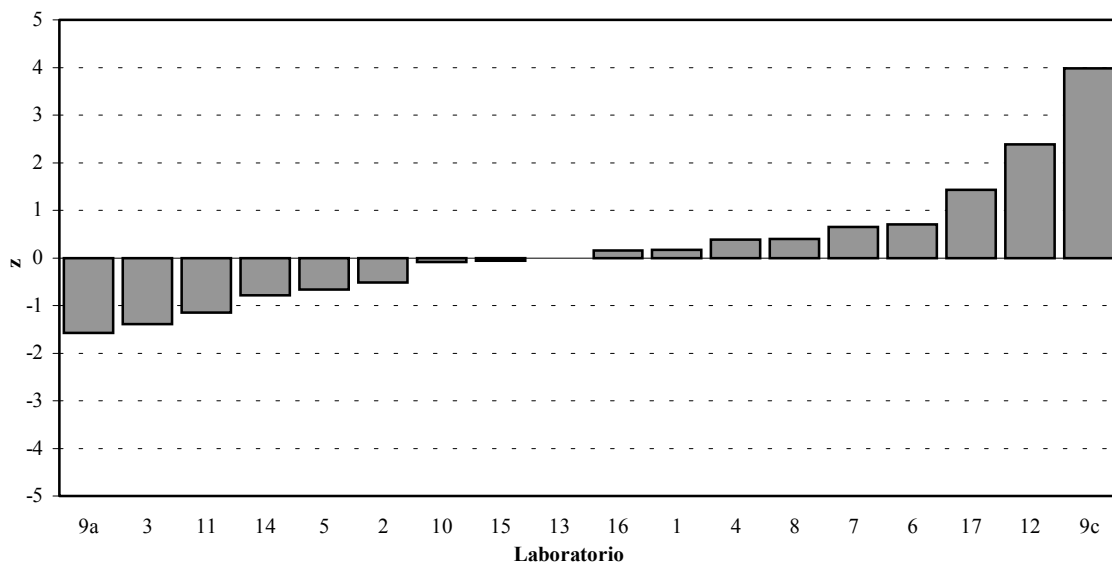
Gráfico 11
Datos enviados por los participantes – Poder calorífico



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
5	10029

Gráfico 12
Parámetro z – CO₂



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
9b	-8,75



Gráfico 13
Parámetro z – Etano

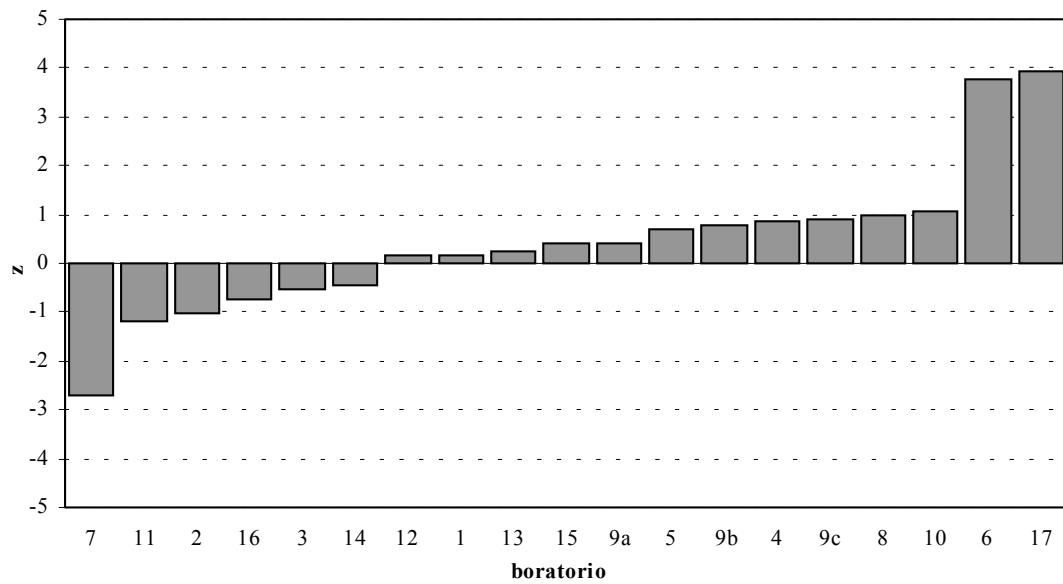
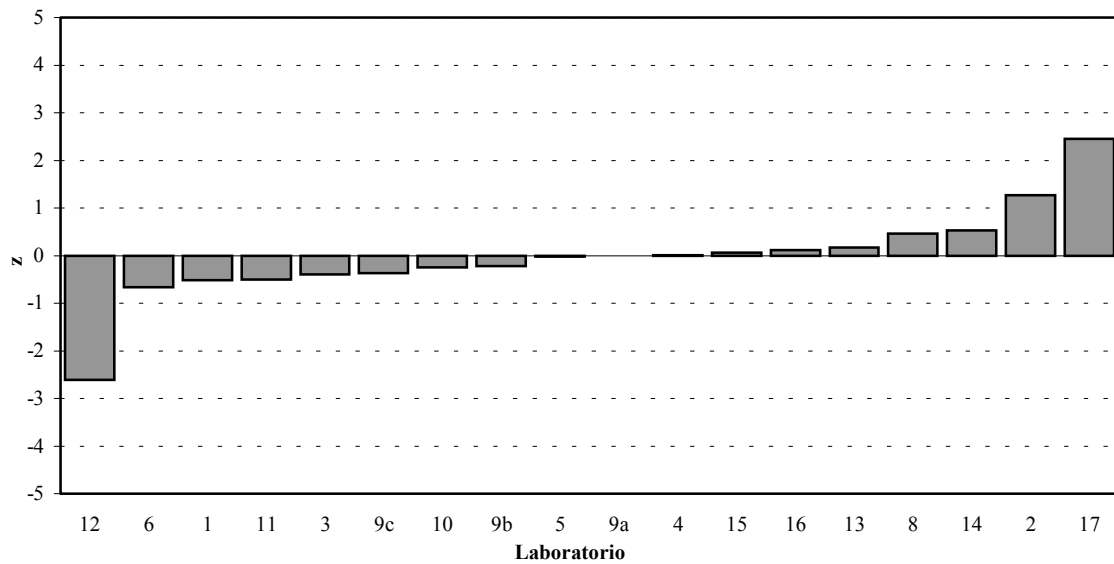


Gráfico 14
Parámetro z – Nitrógeno



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
7	-9,5



Gráfico 15
Parámetro z – Metano

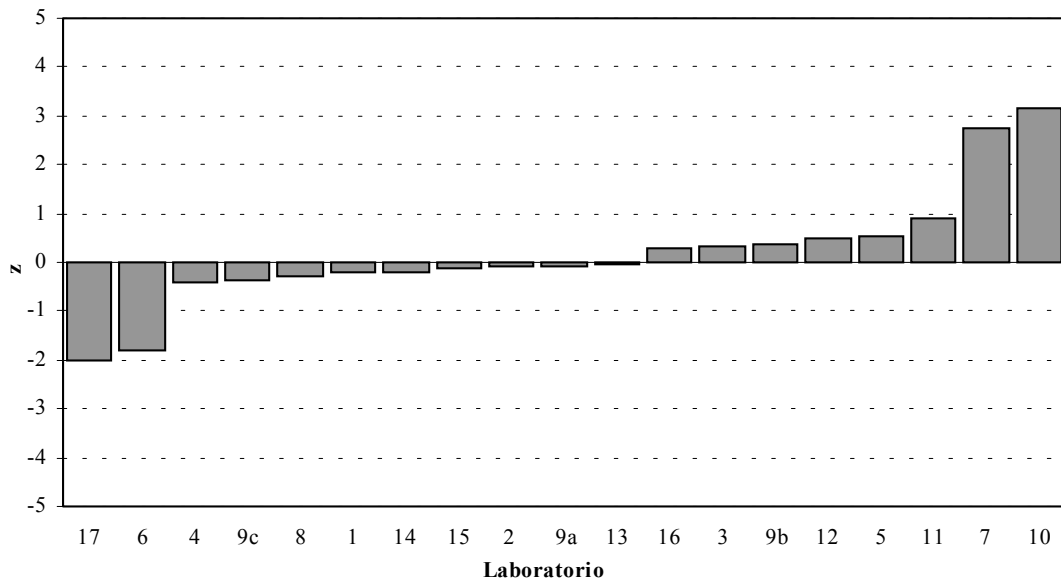


Gráfico 16
Parámetro z – Propano

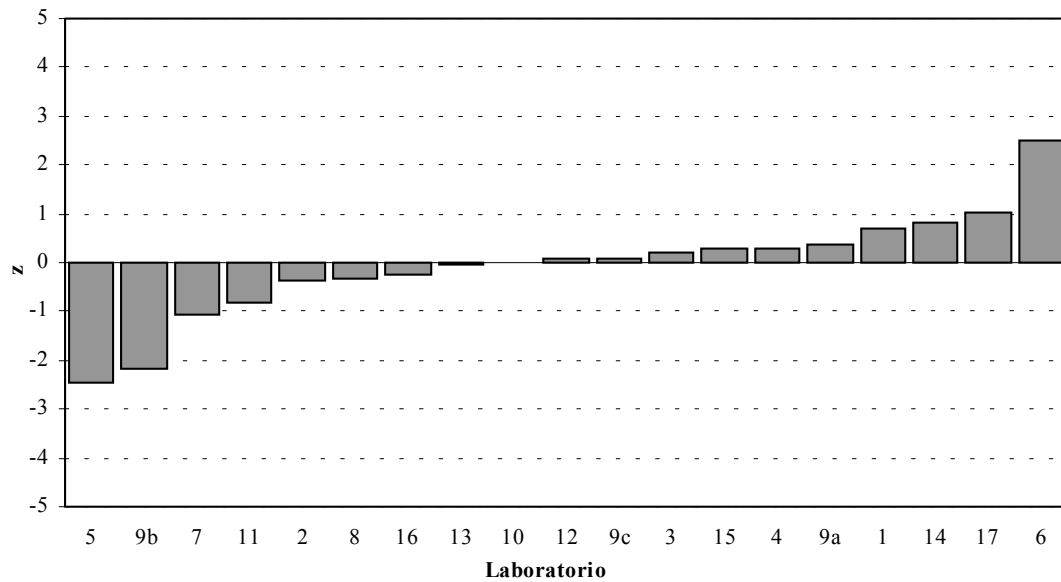




Gráfico 17
Parámetro z – n butano

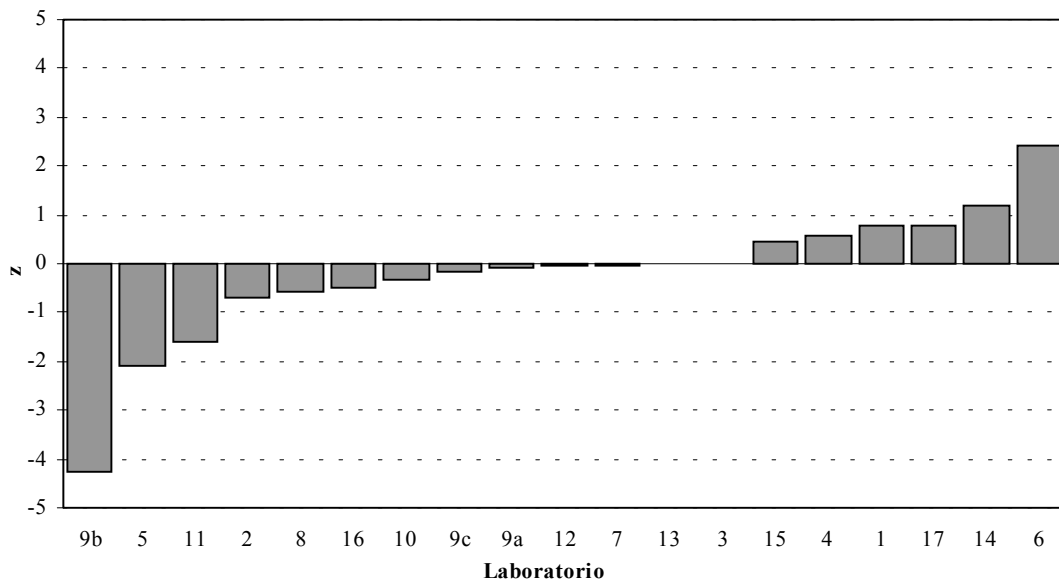


Gráfico 18
Parámetro z – iso butano

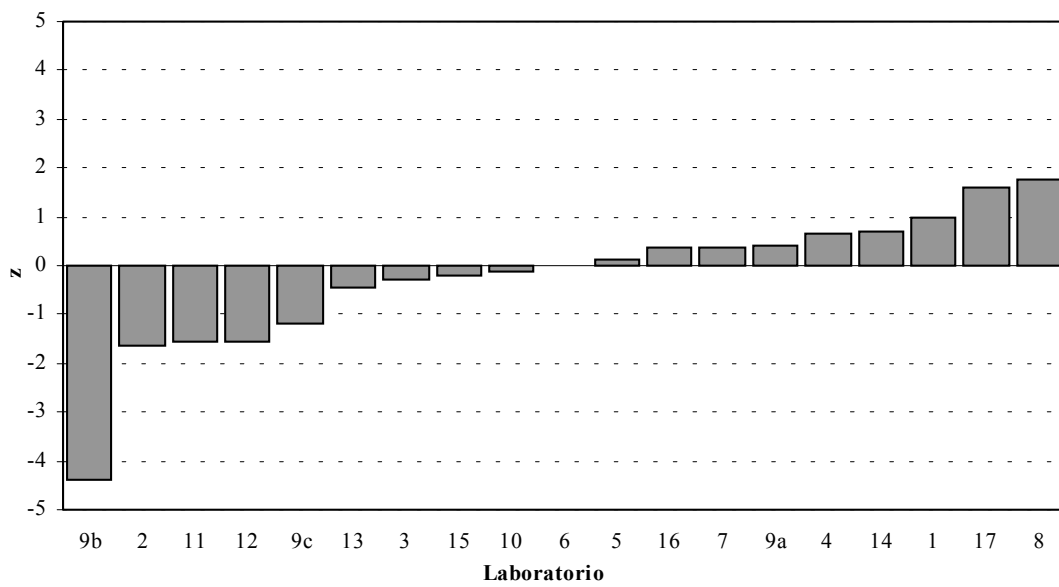
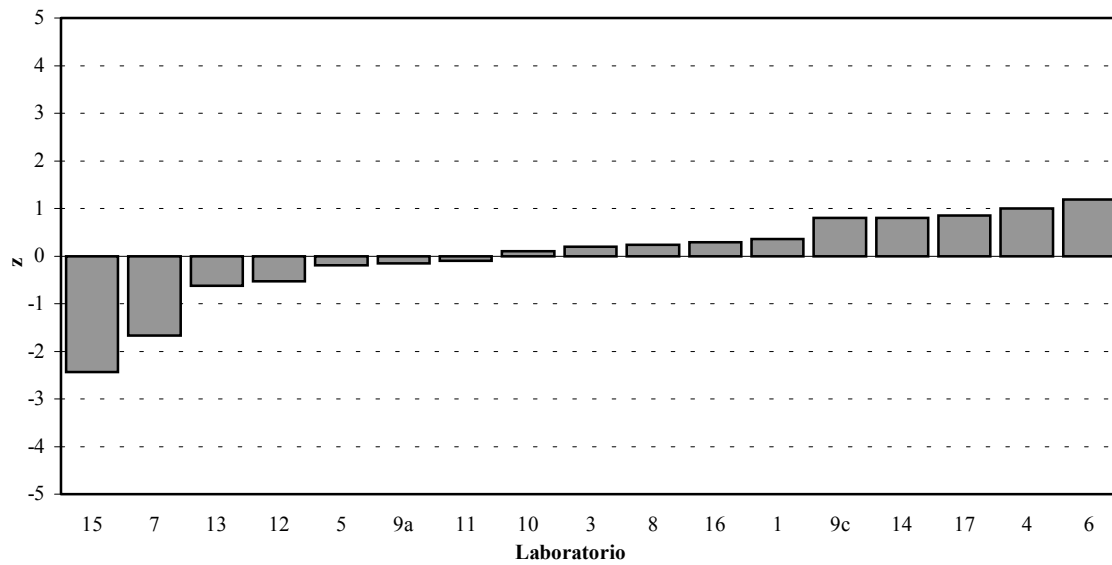




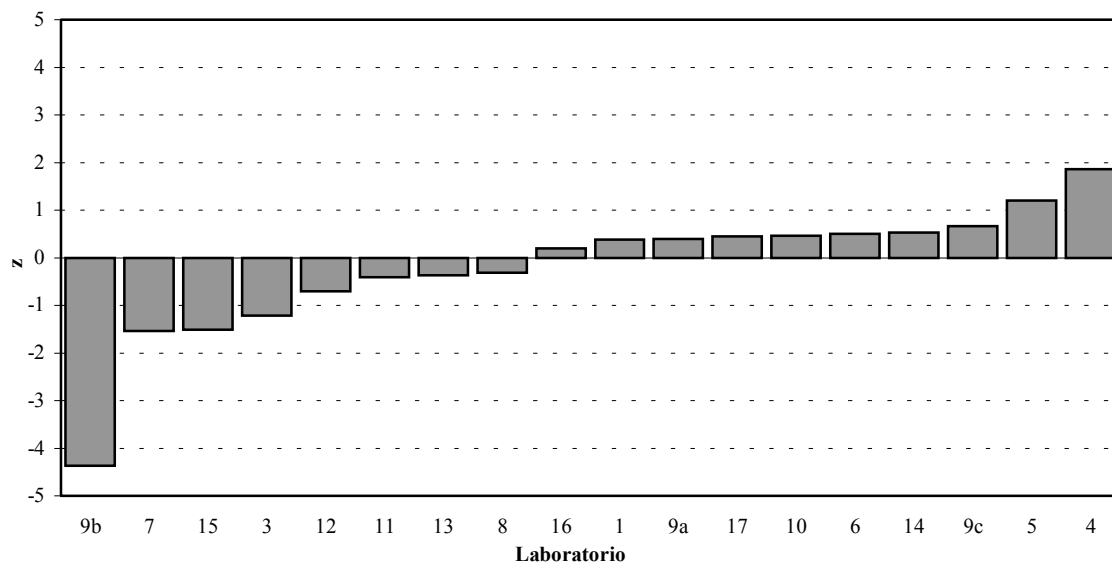
Gráfico 19
Parámetro z – n pentano



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

n° part.	z
2	-8,8
9b	-6,2

Gráfico 20
Parámetro z – iso pentano

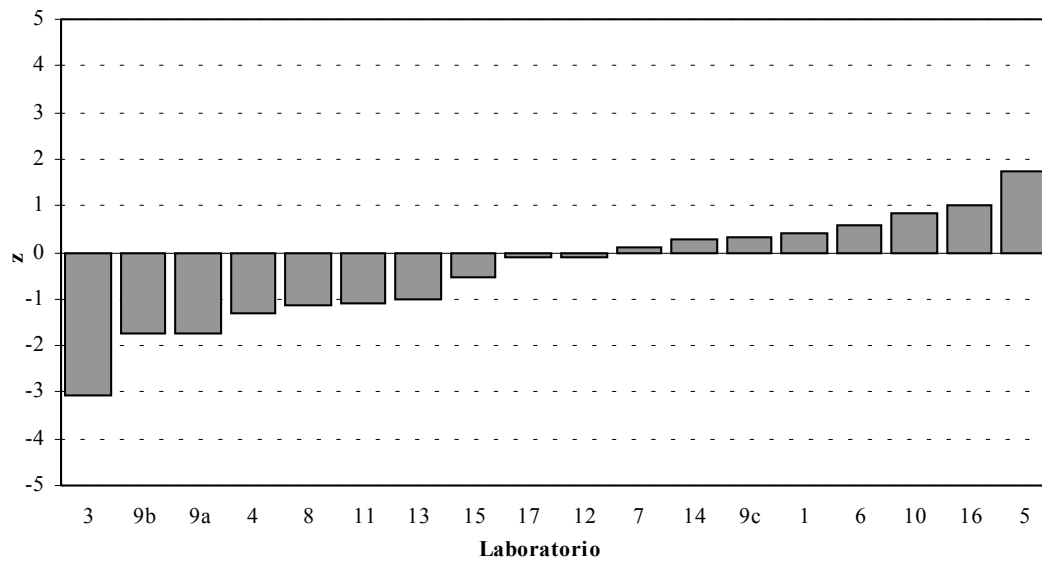


Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
2	-10,1

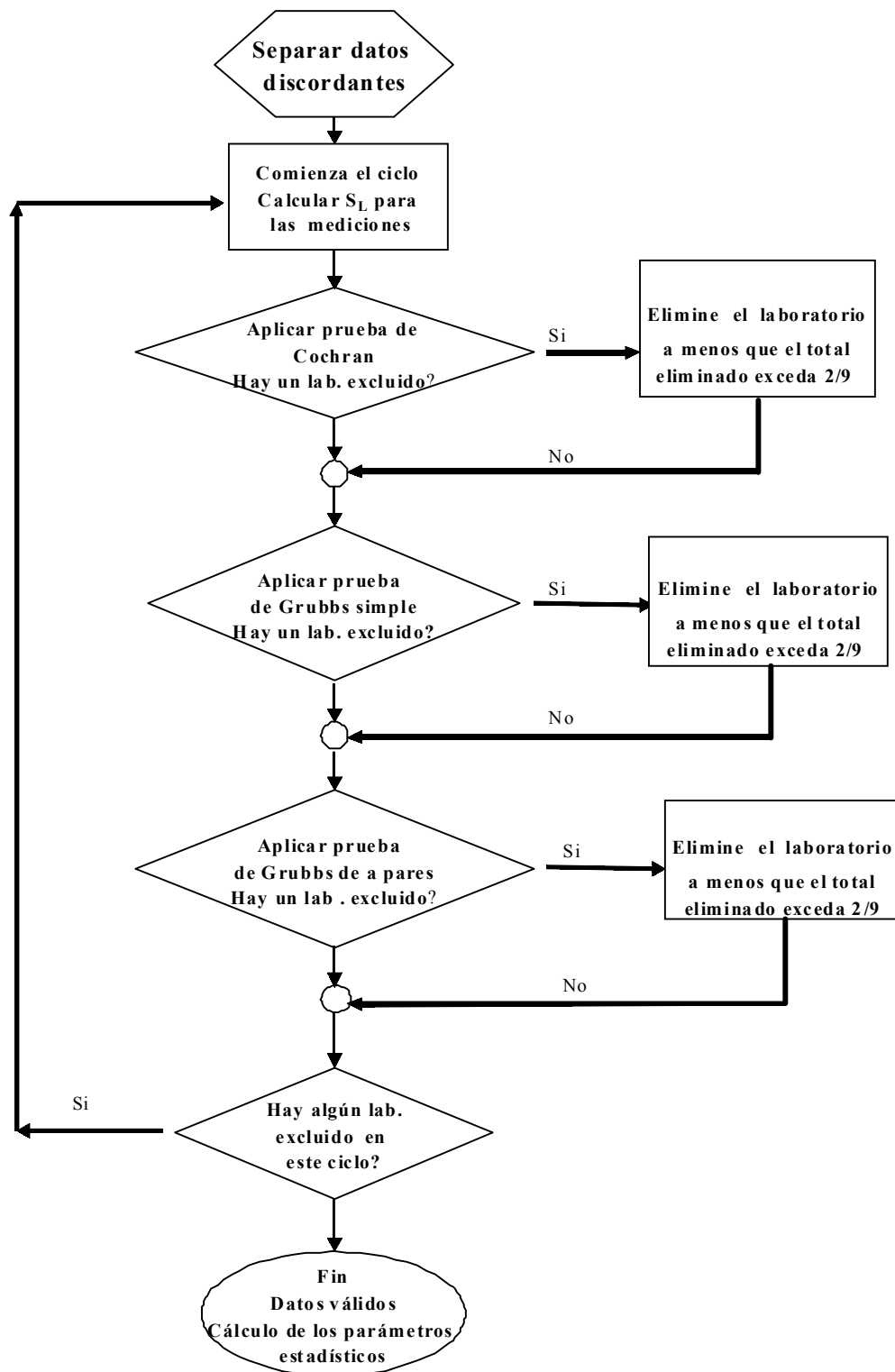


Gráfico 21
Parámetro z – Hexano





ANEXO 2 Diagrama del tratamiento estadístico de los datos



ANEXO 3

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 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:

$100 \times [1 - (s_b / s)]$ y $100 \times [1 - (s_a / s)]$



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.



BIBLIOGRAFIA

1. ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
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.