

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO II

INTRODUCCIÓN AL DESARROLLO DE UN SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD PARA EL ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DEL GAS NATURAL POR CROMATOGRFÍA DE GASES BASADO EN LA NORMA ISO/ IEC 17.025:2005

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Popa R. Rosanna E.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO II

INTRODUCCIÓN AL DESARROLLO DE UN SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD PARA EL ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DEL GAS NATURAL POR CROMATOGRAFÍA DE GASES BASADO EN LA NORMA ISO/ IEC 17.025:2005

TUTOR ACADÉMICO:

Trino Romero

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Popa R. Rosanna E.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

AGRADECIMIENTOS

Quisiera dedicar este Trabajo Especial de Grado a todas las personas que fueron pilares para mi dedicación, empeño y para lograr mi meta de ser Ingeniero Químico:

- En primer lugar, a Dios por escucharme siempre y darme las fuerzas cuando he creído que todo estaba perdido.

- En segundo lugar, a mi Mamá por darme la vida, criarme como una persona de bien, darme la libertad de tomar mis propias decisiones y siempre estar a mi lado incondicionalmente apoyándome y dándome fuerzas a pesar de la distancia. Gracias por darme la mejor educación, nunca ponerme trabas y enseñarme que todo lo que uno se propone uno lo logra y que el mejor camino es el de la constancia, el compromiso, la responsabilidad y la paciencia para entender que lo que no depende de nosotros no lo podemos cambiar. Gracias Mami por confiar en mi, te amo.

También les agradezco a mis primas y a mis abuelos por estar allí, al resto de mi familia que estuvo pendiente de mi evolución en este proyecto... simplemente, Gracias.

- En cuarto lugar, a Fran, por estar en las buenas y en las malas, ayudándome a ser fuerte y siendo ese respiro de tranquilidad en todos los momentos de presión y de angustia. Eres una persona muy especial y este año has sido mi compañero incondicional. Gracias

- En quinto lugar, a Marinés, Andrea, Ysma, Manu, Nelson, Oscar, Yozika, Andrea L., Ramón, Julia, Mariana, Maru, Gabo, Dani, Yusbe, La Che, Anderson, en fin, todos los de la universidad que fueron compañeros, amigos, cómplices, en fin, todos tienen un lugar especial en mi vida porque las vivencias son infinitas e inolvidables. Gracias!!

- En sexto lugar, a Mestre Chocolate y a toda la gente de Capoeira por entenderme, y ayudarme a ver las cosas desde otra perspectiva y principalmente, por estar allí.

- En séptimo lugar, a mis compañeros de trabajo, a Nathaly, Elizabeth, Manu, Rafa, Carlos, mis jefas Raquel y Yomar, , gracias por estar pendiente, y apoyarme incondicionalmente durante este proceso.

- Y por último lugar, a mi tutor, Prof. Trino Romero, por estar allí, por apoyarme, por ser mi brújula y enseñarme el camino del éxito. Gracias por la paciencia y por las enseñanzas. También a mi jurado, Prof. Luis García por sus consejos y paciencia, y al Prof. Cesar Peñuela por ser parte de este cierre de mi carrera de pregrado y por nunca colocar obstáculos.

- Gracias a todos, sinceramente, esto es un logro para mí y todos ustedes son parte de ese logro.

Rosanna E. Popa Rangel

Popa Rangel, Rosanna Elizabeth

INTRODUCCIÓN AL DESARROLLO DE UN SISTEMA DE GESTIÓN DE CALIDAD PARA EL ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DEL GAS NATURAL POR CROMATOGRAFÍA DE GASES BASADO EN LA NORMA ISO/ IEC 17.025:2005

Tutor: Prof. Trino Romero.

**Tesis, Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.
Año 2010, 75 páginas.**

Palabras Claves: Gas Natural, Sistema de Gestión de Calidad, Cromatografía de Gases, Norma ISO/ IEC 17.025: 2005, Norma ASTM N° D 1945-03.

Resumen. El Gas Natural es una fuente de energía que en los últimos años ha incrementado su importancia. Las reservas de gas natural demostradas en Venezuela y el desarrollo de los proyectos de exploración han corroborado recientemente la existencia de 14 trillones pies cúbicos de gas natural, ubica al país en una posición importante a nivel mundial. El reporte de un valor cualitativo y cuantitativo del gas natural, utilizando la metodología de cromatografía de gases que demuestre confianza y validación, debe estar sustentada en un sistema de gestión de calidad basado en la Norma ISO/ IEC 17.025:2005.

Para lograr los objetivos planteados, se procedió a estudiar la normativa que rige la acreditación del ensayo (Norma ISO/ IEC 17.025: 2005) y el procedimiento que se debe llevar a cabo para realizar el análisis del Gas Natural, mediante cromatografía de gases correctamente (Norma ASTM N° D 1945-03. Método de Prueba Estándar para el Análisis de Gas Natural mediante Cromatografía de Gases.). Además; se realizó un estudio sobre los procedimientos de validación y de cálculo de incertidumbre para así, asegurar que los resultados obtenidos son los más precisos; y por lo tanto, competitivos.


En el presente Trabajo Especial de Grado se realiza una introducción al desarrollo de un Sistema de Gestión de Calidad para el análisis cualitativo y cuantitativo del Gas Natural, mediante cromatografía de gases, siguiendo los lineamientos que se encuentran en la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005, para obtener una acreditación mediante el organismo pertinente SENCAMER y que procedimientos se deben llevar a cabo para dicha acreditación. Así mismo se desarrollan los procedimientos para la validación y el cálculo de la incertidumbre del análisis antes mencionado.

Caracas, Noviembre de 2010


Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Rosanna Popa, titulado:

“Introducción al Desarrollo de un Sistema de Gestión de Calidad para el análisis cualitativo y cuantitativo del Gas Natural mediante cromatografía de gases basado en la Norma ISO/ IEC 17.025:2005”

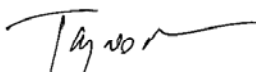
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Luis García
Jurado



Prof. Cesar Peñuela
Jurado



Prof. Trino Romero
Tutor Académico

INDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I.....	5
1. Planteamiento del Problema.....	5
1.1. Objetivos.....	7
1.1.1. Objetivo General.....	7
1.1.2. Objetivos Específicos.....	7
1.2. Antecedentes.....	8
CAPITULO II.....	11
2. Desarrollo de Sistemas de Gestión de Calidad.....	11
2.1. Calidad.....	11
2.2. El Sistema de Gestión de Calidad (SGC).....	12
2.2.1. La Importancia de la Implementación de un SGC.....	14
2.3. Normalización.....	15
2.4. Normas.....	15
2.5. Norma ISO/ IEC 17.025: 2005.....	16
2.6. Documentación.....	16
2.6.1. Manual de Calidad.....	17
2.6.2. Procedimientos técnicos y administrativos.....	19
2.6.3. Instructivos.....	19
2.6.4. Registros.....	20
2.7. Norma ASTM N° D 1945-03.....	21
2.8. La cromatografía de gases.....	22
2.8.1. Partes de un Cromatógrafo.....	23
2.8.2. Detector de Conductividad térmica.....	25
2.8.3. Detector de Ionización de la llama (FID).....	26
2.8.4. Importancia del análisis de los componentes.....	27
2.9. Validación de Métodos.....	28
2.9.1. Condiciones del análisis.....	29
2.9.1. Repetibilidad y Reproducibilidad.....	31
2.10. Incertidumbre de la medición.....	32

CAPITULO III.....	34
3. Metodología General.....	34
CAPITULO IV.....	35
4. Resultados y Discusión.....	35
4.1. Implementación del Sistema de Gestión de Calidad.....	35
4.1.1. Generalidades.....	35
4.1.2. Requisitos de Gestión.....	36
4.1.2.1. Organización.....	36
4.1.2.2. Sistema de gestión.....	37
4.1.2.3. Control de documentos.....	39
4.1.2.4. Revisión de los pedidos, ofertas y contratos.....	39
4.1.2.5. Subcontratación de ensayos y de calibraciones.....	40
4.1.2.6. Compra de servicios y de suministros.....	40
4.1.2.7. Servicio al cliente.....	41
4.1.2.8. Quejas.....	41
4.1.2.9. Control de los trabajos de ensayos no conformes.....	41
4.1.2.10. Mejora.....	41
4.1.2.11. Acciones correctivas.....	42
4.1.2.12. Acciones preventivas.....	42
4.1.2.13. Control de registros.....	42
4.1.2.14. Auditorías internas.....	43
4.1.2.15. Revisiones por la dirección.....	43
4.1.3. Requisitos técnicos.....	44
4.1.3.1. Personal.....	44
4.1.3.2. Instalaciones y condiciones ambientales.....	46
4.1.3.3. Métodos de ensayos y validación de métodos.....	47
4.1.3.4. Equipos.....	47
4.1.3.5. Trazabilidad de las mediciones.....	49
4.1.3.6. Muestreo.....	49
4.1.3.7. Manejo de ítems de ensayo.....	50
4.1.3.8. Informe de los resultados.....	50

4.2. Desarrollo de la Documentación.....	51
4.2.1. Elaboración del Manual de Calidad.....	51
4.2.1.1. Elaboración de la Lista Maestra.....	53
4.2.1.2. Elaboración de Instructivos y Registros.....	55
4.3. Validación.....	55
4.4. Incertidumbre de la medición.....	63
CONCLUSIONES.....	72
RECOMENDACIONES.....	73
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

INDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Modelo de Calidad.....	12
Figura N° 2. Pirámide Estructural del Sistema de Gestión de la Calidad.....	13
Figura N° 3. Modelo Conceptual del SGC de la FIUCV.....	17
Figura N° 4. Flujograma del proceso estandarizado a seguir para la implementación del SGC.....	20
Figura N° 5. Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases.....	24
Figura N° 6. Cromatógrafo de gases.....	24
Figura N° 7. Esquema del uso del Metano (CH ₄) para diversas industrias petroquímicas...	28
Figura N° 8. Cromatograma de Gas Natural (Columna de Silicona 200/ 500).....	31
Figura N° 9. Pasos a seguir en una validación.....	56
Figura N° 10. Parámetros de desempeño de un ensayo.....	57

INDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Componentes del Gas Natural y Rango de Composición que cubren.....	21
Tabla N° 2. Tipos típicos de detectores de la GC y sus aplicaciones.....	22
Tabla N° 3. Necesidades analíticas y Desempeño para una Validación.....	56
Tabla N° 4. Valores del Análisis del Gas Natural mediante Cromatografía de Gases.....	60
Tabla N° 5. Promedios entre grupos y entre niveles.....	60
Tabla N° 6. Valores de la diferencia media diaria.....	61
Tabla N° 7. Suma de diferencias cuadráticas.....	62
Tabla N° 8. Fuentes de Incertidumbre asociadas a la Medición.....	64

Lista de Símbolos y Unidades

A continuación se presenta una lista de todos los símbolos y sus unidades para un mejor entendimiento de las ecuaciones que se presentan en el presente trabajo:

R: factor de respuesta.

% mol: composición del componente de la muestra (% mol).

Área: es el área del pico del componente de la muestra en el cromatograma (mm)

X_{bl} : Media de las mediciones del blanco.

S_{bl} : Desviación estándar de las mediciones del blanco.

K: Factor numérico, nivel de confianza deseado.

L_Q : Límite de Cuantificación.

σ_Q : Desviación estándar en el punto

k_Q : es el multiplicador cuyo recíproco es igual a la desviación estándar relativa seleccionada y cuantificada. Por omisión de k_Q es 10.

A: altura pico del componente en la muestra estándar, mm

B: Altura pico del componente puro, mm

P_a : presión a la que la mezcla estándar se corrió, KPa (mmHg)

P_b : Presión a la que cada componente es corrido, KPa (mmHg)

V_f : fracción volumétrica del componente puro. $V_f = 1000$ si el componente de calibración está libre de impurezas.

C : concentración del componente en la muestra, % mol.

UI : Unidades de ingeniería

L_i : Medición del instrumento (UI)

u_{rep} : Incertidumbre asociada a la repetibilidad

\bar{L} : Promedio de las mediciones del instrumento

u_{res} : Incertidumbre asociada a la resolución del instrumento

$Res_{digital}$: Medición instrumento digital

u_{cal} : Incertidumbre asociada a la calibración del instrumento

$U_A(X_i)$: Incertidumbre asociada a la deriva

X_{max} , X_{min} : Intervalos de valores mayor y menor respectivamente

U_c : Incertidumbre combinada
 $u(\text{der})$: incertidumbre derivada.
 K : Factor de cobertura
 \bar{I} : Valor del mensurando (UI)
 U : Incertidumbre expandida
 v : Grados de libertad
 R_e : Mediciones en uno o en diferentes niveles (número de términos)
 T : Tiempos de estudio (Restricciones)
 \hat{C}_i : Promedio diario de valores i en un mismo nivel y en un mismo tiempo
 C_{ij} : i = Tiempo; j = Repetición; valor de medición
 \hat{C} : Promedio general
 SDC : Sumas de diferencias cuadráticas
 SDC_b : Sumas de diferencias cuadráticas entre grupos
 SDC_w : Sumas de diferencias cuadráticas dentro de grupos
 DMC : Diferencia cuadráticas medias
 DCM_B : Diferencia cuadráticas medias entre grupos
 DMC_w : Diferencia cuadráticas medias dentro de grupos
 S_r : Desviación estándar de la repetibilidad
 S_R : Desviación estándar de la Reproducibilidad
 S_L : Desviación estándar combinada
 EMP : Error máximo permitido
 Z_i : Términos de la multiplicación y división

INTRODUCCIÓN

El gas natural es la fuente de energía fósil que ha conocido el mayor avance desde los años 70 y representa actualmente la quinta parte del consumo energético mundial. Está formado por un grupo de hidrocarburos: fundamentalmente metano con una baja cantidad de propano y butano. El propano y el butano se separan del metano y se usan como combustible para uso doméstico. El metano, en general, se usa como combustible tanto en industrias y viviendas y como materia prima para obtener diferentes compuestos en la industria química. El metano se distribuye normalmente por conducciones de gas a presión mediante los gaseoductos. Otros componentes denominados impurezas del Gas Natural, tales como el dióxido de carbono (CO_2), el helio (He), el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el nitrógeno (N_2) se encuentran en el gas natural. La composición del gas natural no es constante, sin embargo, se puede decir que su componente principal es el metano siendo de 70%. Posee una estructura de hidrocarburo simple, compuesto por un átomo de carbono y cuatro átomos de hidrógeno (CH_4). El metano es altamente inflamable, se quema totalmente y emite muy poca contaminación. El gas natural no es ni corrosivo ni tóxico, su temperatura de combustión es elevada y posee un estrecho intervalo de inflamabilidad, lo que hace de él un combustible fósil seguro en comparación con otras fuentes de energía. Además, por su densidad de 0,60, inferior a la del aire (1,00), el gas natural tiene tendencia a elevarse y puede, consecuentemente, desaparecer fácilmente del sitio donde se encuentra por cualquier grieta.

Gracias a sus ventajas económicas y ecológicas, el gas natural resulta cada día más atractivo para muchos países. Las características de este producto, como por ejemplo su reducido intervalo de combustión, hacen de esta fuente de energía una de las más seguras del momento. En la actualidad es la segunda fuente de energía de mayor utilización después del petróleo. Según EIA, Departamento Norteamericano de la Energía, la participación del gas natural en la producción energética mundial era del 23% en 1999 y las perspectivas de desarrollo de la demanda son excelentes. El gas natural es considerado como el combustible fósil de este siglo, como lo fue el petróleo durante el siglo pasado y el carbón hace dos siglos.

El gas natural es considerado como uno de los combustibles fósiles más limpios y respetuosos con el medio ambiente. Su ventaja comparativa en materia ambiental en comparación con el carbón o con el petróleo reside en el hecho de que las emisiones de dióxido de azufre son ínfimas y que los niveles de óxido nitroso y de dióxido de carbono son menores. Una mayor utilización de esta fuente de energía permitiría disminuir los impactos negativos sobre el medio ambiente tales como: la lluvia ácida, la deterioración de la capa de ozono o los gases con efecto de invernadero.

El gas natural es igualmente una fuente de energía muy segura tanto en lo que concierne su transporte y su almacenamiento como su utilización.

Aunque las reservas de gas natural sean limitadas y que se trate de una energía no renovable, las reservas explotables son numerosas en el mundo entero y aumentan al mismo tiempo que se descubren nuevas técnicas de exploración y de extracción, permitiendo una perforación más amplia y profunda.

Las reservas actuales de Gas Natural en Venezuela se contabilizan en apenas 32 billones de pies cúbicos (de un volumen total de reservas probadas de 140 billones de pies cúbicos). Tomando en consideración un crecimiento sostenido del país y de la propia industria petrolera, un desarrollo acelerado en la industria petroquímica y la construcción de plantas de mejoramiento de los crudos pesados que consumen bastante hidrógeno generado con gas natural, el consumo para el año 2010 apenas llegará a algo más de 2 billones de pies cúbicos por año. Considerando el consumo puntual de Venezuela proyectado para ese año, contra las actuales reservas probadas que en su gran mayoría son de gas asociado al petróleo que se extrae del subsuelo, tenemos gas para 58 años, aproximadamente seis décadas, y para más de 110 años si tomamos en consideración las reservas totales, que duplican prácticamente las actuales probadas.

Las exigencias con respecto a los servicios de calidad por parte del sector industrial, requiere que las instituciones que los ofrecen desarrollen un Sistema de Gestión de Calidad que le garanticen al cliente la confiabilidad, la rapidez de entrega y la veracidad del servicio prestado. La confiabilidad y validación de los resultados se soporta en el hecho de la obtención de la acreditación de los ensayos ante entes como el Servicio Autónomo

Nacional de Normalización, Calidad, Metrología y Reglamentos Técnicos (SENCAMER), mediante la aplicación de la norma ISO/IEC 17025/2005. De esta manera se garantiza al cliente la competencia técnica del laboratorio en la realización de un determinado ensayo, sustentada en la alta experticia del personal profesional involucrado, el soporte técnico e infraestructura disponible.(Romero y col., 2010).

La implementación de un SGC conducen a beneficios que impactan la actividad académica de la universidad, tales como:

- Elevar el prestigio de la universidad en su gestión técnica y administrativa.
- Capacidad de la universidad para apoyar la actividad productiva del país.
- Apoyar a la actualización de equipos y la mejora continua de las instalaciones.
- Generación de nuevos métodos de ensayos que impactan la calidad de productos.
- Generar recursos propios a la institución, que redundan en el crecimiento académico, mejora de su infraestructura, capacitación del personal profesional y garantiza el desarrollo de nuevas tecnologías mediante la investigación y la innovación.

Los procedimientos que conducen a la acreditación de ensayos sustentados en la aplicación de la Norma ISO/IEC 17025 exige la implementación de un Sistema de Gestión de Calidad (SGC), que garantice la continuidad, confiabilidad y validación de los resultados de los servicios prestados. Cuando un laboratorio logra la acreditación de sus ensayos este debe mostrar que:

- Tiene implementado un sistema de gestión de calidad.
- Es técnicamente competente para realizar el ensayo ofertado.
- Proporciona resultados validos.

En este trabajo se realizó un desarrollo preliminar para la implementación de un sistema de gestión de calidad en el Ensayo de Análisis cualitativo y cuantitativo del Gas Natural mediante el método de Cromatografía de Gases basado en los parámetros establecidos en la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 y en la Norma ASTM N° D 1945-03.

Para ello, se estudiaron las bases teóricas pertinentes al Análisis del Gas Natural mediante Cromatografía de Gases, las cuales se encuentran detalladas en la Norma ASTM N° D 1945- 03 “Método de Prueba Estándar para el Análisis de Gas Natural mediante

Cromatografía de Gases”. Se elaboró un procedimiento de validación de acuerdo con la norma ASTM antes mencionada y se explica la forma de utilizar los resultados obtenidos.

Así mismo, se establecieron las ecuaciones para el cálculo de la incertidumbre del ensayo, el cual es una medida del error entre el valor real y el obtenido, causado por las imperfecciones del ensayo y con la cual se puede determinar la precisión y exactitud del ensayo.

Finalmente, se desarrollaron los procedimientos que permitirían iniciar el proceso para que el ensayo de Análisis de Gas Natural mediante Cromatografía de Gases solicite su acreditación ante SENCAMER.

CAPITULO I

1. Planteamiento del Problema.

El gas natural es una fuente de energía que en los últimos años ha incrementado su demanda por su impacto ambiental y económico. Su uso doméstico, como fuente de energía y como insumo para la producción de compuestos químicos exento de contaminantes, lo hace una sustancia atractiva a nivel industrial. Las reservas de gas natural demostradas en Venezuela y el desarrollo de los proyectos de exploración han demostrado recientemente la existencia de 14 trillones pies cúbicos de gas natural, ubica al país en una posición importante a nivel mundial. La certificación de la reserva de gas natural no tan solo están basadas en el volumen (pies cúbicos), sino también en la calidad del gas natural, es decir en su composición en metano e hidrocarburos pesados y en el impacto de la presencia de contaminantes, como: sulfuro de hidrogeno (H_2S), sulfuro de carbonilo (COS), agua (H_2O), compuestos de azufre ($R-SH$). Es por ello, que se requiere de un valor técnico verdadero y confiable de la composición del gas natural, ya que esto representa costo según la calidad del mismo. El reporte de un valor cualitativo y cuantitativo del gas natural, utilizando la metodología de cromatografía de gases que demuestre confianza y validación, debe estar sustentada en un sistema de gestión de calidad basado en la Norma ISO/ IEC 17.025:2005. La Norma ISO/ IEC 17.025.2005 permite establecer procedimientos que norman la gestión del resultado del análisis, garantizando el resultado por competencia del analista, su validación y se determina la incertidumbre del cálculo del resultado final. Esto muestra al interesado un resultado o valor convencional verdadero y de alta confiabilidad.

Es de suma importancia que el análisis sea adaptado a la Norma ISO/IEC 17.025:2005, la cual permitirá demostrar la capacidad que se tiene a nivel técnico y confiabilidad de los resultados sobre la composición del Gas Natural, siendo este un producto de alto valor para el país. Actualmente, en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, se está desarrollando un Sistema de Gestión de Calidad basado la Norma ISO/ IEC 17.025:2005 mediante el soporte del Proyecto LOCTI: Implementación de un Sistema de Gestión de Calidad de los Laboratorios de Servicios de la Facultad de Ingeniería de la UCV, con la finalidad de hacer que los estudios que se realizan en dichos laboratorios sean más eficientes y al mismo tiempo al cumplir con las normativas de calidad hacerlos más competitivos.

El aporte principal de este trabajo especial de grado es el desarrollo preliminar de un sistema de gestión de calidad basado en la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 para el ensayo de determinación de la composición del Gas Natural por Cromatografía de Gases basado en la Norma ASTM N° D 1945-03 de forma de garantizar que todos los resultados obtenidos por dicho ensayo serán confiables y acreditados por cumplir con las normativas reconocidas mundialmente. El ensayo será llevado a cabo en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química.

1.1 Objetivos.

1.1.1 Objetivo General.

Desarrollar de forma preliminar y básica, un Sistema de Gestión de Calidad para la determinación de la composición del Gas Natural utilizando la técnica de cromatografía de gases, basado en la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005.

1.1.2 Objetivos Específicos.

1. Estudiar las bases teóricas que se requieren para el Desarrollo de un Sistema de Gestión de Calidad mediante el análisis de Gas Natural basándose en la Norma ISO/IEC 17.025:2005.
2. Desarrollar, de forma preliminar, los procedimientos y documentos requeridos por la Norma ISO/IEC 17.025:2005, para la implementación del Sistema de Gestión de Calidad para el análisis de Gas Natural.
3. Explicar y redactar el procedimiento de la metodología que se debe llevar a cabo para que el análisis cualitativo y cuantitativo del Gas Natural por Cromatografía de Gases siga los parámetros de la técnica ASTM N° D 1945-03, que permita resultados válidos y reproducibles.
4. Elaborar el procedimiento para la Validación del análisis de la composición del Gas Natural mediante cromatografía de gases.
5. Elaborar el procedimiento para el Cálculo de Incertidumbre del Análisis de Gas Natural mediante cromatografía de gases.
6. Establecer la documentación que se debe llevar a cabo para la implementación de un Sistema de Gestión de Calidad para el Análisis de Gas Natural.

1.2 Antecedentes.

En el año 2009, en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela se realizó un estudio sobre la importancia de la Implementación de un Sistema de Gestión de Calidad. En este estudio, se desarrolla la importancia de la implementación de este tipo de sistemas así como la diferencia que haría en un laboratorio estar acreditado bajo la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005. (Romero y col., 2010). De allí surgieron las siguientes conclusiones:

- La implementación de un sistema de gestión de calidad en las universidades venezolanas ha resultado un proceso complejo debido al cambio cultural de lo académico a lo industrial.
- Dentro de los beneficios de implementar un Sistema de Gestión de Calidad se tiene:
 - Capacidad de la universidad para apoyar la actividad productiva del país.
 - Elevar el prestigio de la Institución.
 - Favorecer la actualización de equipos y la mejora continua de las instalaciones.
 - Generar recursos propios para la Facultad, que redundan en el crecimiento académico, mejora su infraestructura y capacidad para el desarrollo de nuevas tecnologías mediante la innovación y la investigación.
- Cuando un laboratorio logra la acreditación de sus ensayos este debe mostrar que:
 - Tiene implementado un Sistema de Gestión de Calidad.
 - Es técnicamente competente para realizar el ensayo ofertado.
 - Proporciona resultados válidos.

En el año 2010, Felix Gonzalo en su trabajo especial de grado titulado “Diseño del procedimiento para la validación y estimación de la incertidumbre del ensayo de compresión de cilindros de concreto” desarrolló criterio de gestión de calidad para definir el estudio de compresibilidad de cilindros de concreto mediante la aplicación de la Norma ISO/ IEC 17.025:2005 en la implementación de los métodos a aplicar en los ensayos de compresión de cilindros de concreto, llegando a las conclusiones siguientes:

- La aplicación de la Norma Internacional ISO/ IEC 17.025: 2005, evidencia confiabilidad del resultado y competencia técnica del ensayo de Compresión de Cilindros de Concreto.
- Se requiere diseñar un procedimiento para la Validación del Ensayo que permite el cumplimiento de la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005, para la conformidad de sus resultados.
- Se requiere el diseño de un procedimiento para la Estimación de la Incertidumbre que cumple con la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005.

En el año 2010, Romero y colaboradores, realizaron un estudio sobre la implementación de un sistema de gestión de calidad en los laboratorios de servicio de la Facultad de Ingeniería de la UCV, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- La validación y confiabilidad de los resultados está concebido mediante la obtención de la acreditación del ensayo.
- La implementación de un SGC conducen a beneficios que impactan la actividad académica de la universidad.
- Los procedimientos que conducen a la acreditación de ensayos sustentados en la aplicación de la Norma ISO/IEC 17025 exige la implementación de un Sistema de Gestión de Calidad (SGC), que garantice la continuidad, confiabilidad y validación de los resultados de los servicios prestados.
- Uno de los aspectos más relevantes del SGC es la documentación, la cual se convierte en el medio de consenso de los resultados obtenidos, basándose en lo que se debe hacer, lograr y cumplir.
- Teniendo como objetivo principal la elaboración de los documentos y la ejecución de los correctivos pertinentes de la gestión administrativa y técnica, la cual se discute en conjunto con el personal involucrado, se transfiere, aprueba e implementa para garantizar el buen funcionamiento del SGC.

- Los responsables de la elaboración, revisión y aprobación de los documentos constituyen la estructura del SGC, siendo los actores que implementan y mantienen el sistema de calidad.
- Para implementar un Sistema de gestión de Calidad se deben evaluar los aspectos relacionados con la infraestructura de los laboratorios.
- Para la implementación del SGC se procede a la elaboración de la documentación respectiva, la cual se discute, aprueba y trasfiere al personal involucrado, se generan los registros, y se garantiza experticia del personal técnico y la infraestructura del laboratorio.
- La elaboración de la documentación: manual de calidad, procedimientos de gestión técnica y administrativa, instructivos y registros, permitió determinar y corregir las “no conformidades”, de manera de garantizar el proceso de acreditación de los ensayos.

CAPITULO II

2. Desarrollo de un Sistema de Gestión de Calidad.

Un Sistema de Gestión de Calidad (SGC) consiste en una serie de actividades orientadas a organizar, documentar, dirigir y controlar la gestión de una institución. En el mundo de la calidad, una organización puede implementar un SGC y alcanzar la certificación, mediante la implementación de las Normas ISO 9001. Para el caso de los laboratorios de ensayo y/o calibración, se logra la acreditación de los mismos, mediante la aplicación de la Norma ISO/ IEC 17.025, la cual determina los requerimientos de la competencia técnica y la validez de los resultados que se emiten. La implementación de un SGC en las universidades venezolanas ha resultado en un proceso complejo debido a que el mismo implica un cambio cultural de lo académico a lo industrial. El acercamiento entre la universidad y la industria plantea la necesidad de una integración en pro del crecimiento industrial nacional, basada en la calidad de los productos.

En la actualidad, la Facultad de Ingeniería se ha planteado como objetivo estratégico tramitar la acreditación de ensayos claves para prestar servicios técnicos especializados a terceros y apoyar a la investigación y desarrollo de la institución.

Los procedimientos que conducen a la acreditación de ensayos sustentados en la aplicación de la Norma ISO/ IEC 17.025:2005 exige la implementación de un SGC, que garantice la continuidad, confiabilidad y validación de los resultados de los servicios prestados.

2.1. Calidad

Calidad es la propiedad o conjunto de características de un elemento que le dotan de una ventaja competitiva por lo que permiten apreciarlo como igual, mejor o peor que el resto de objetos de los de su especie. Es la percepción que el cliente tiene del producto. Actualmente es muy importante tener bien controlada la calidad, porque ella involucra (Fig. N°1):

- Satisfacer plenamente las necesidades del cliente.
- Cumplir las expectativas del cliente.

- Despertar nuevas necesidades del cliente.
- Lograr productos y servicios de calidad.
- Hacer bien las cosas desde la primera vez.
- Diseñar, producir y entregar un producto de satisfacción total.
- Producir un artículo o un servicio de acuerdo a las normas establecidas.
- Dar respuesta inmediata a las solicitudes de los clientes.
- Tendiente siempre a la excelencia.
- La calidad no como un problema sino como una solución.

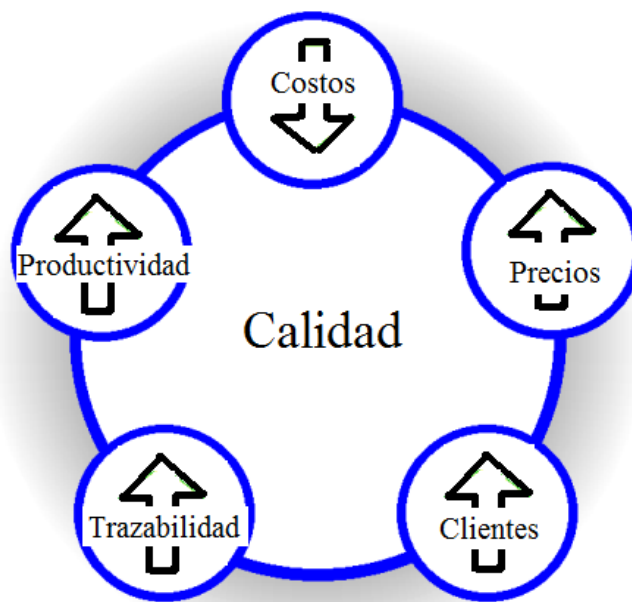


Figura N° 1. Modelo de Calidad

2.2. Sistema de Gestión de Calidad (SGC)

Un Sistema de Gestión de la Calidad es una forma de trabajar, mediante la cual una organización asegura la satisfacción de las necesidades de sus clientes. Para lo cual planifica, mantiene y mejora continuamente el desempeño de sus procesos, bajo un esquema de eficiencia y eficacia que le permite lograr ventajas competitivas.

Las ventajas de un Sistema de Gestión de Calidad son:

- Mejora continua de la calidad de los productos y servicios que ofrece.

- Transparencia en el desarrollo de procesos.
- Asegurar el cumplimiento de sus objetivos, con apego a leyes y normas vigentes.
- Reconocimiento de la importancia de sus procesos e interacciones.
- Integración del trabajo, en armonía y enfocado a procesos.
- Adquisición de insumos acorde con las necesidades.
- Delimitación de funciones del personal.



Figura N° 2. Pirámide estructural del Sistema de Gestión de la Calidad.

En la Figura N° 2 se puede observar cómo está distribuido el sistema de gestión de calidad en cuanto a documentación, siendo la cúspide de la pirámide el desarrollo de un Manual de Gestión de Calidad el cual está basado en los procedimientos, instructivos y registros que constituyen el resto de la pirámide. Dichos documentos conforman la lista maestra necesaria para que se implemente el sistema de gestión de calidad y se mantenga a lo largo del tiempo mediante la actualización, modificación y constitución de los procedimientos tanto técnicos como administrativos, los instructivos y los registros. Más adelante se profundizará en la importancia de estos documentos para obtener la acreditación del ente SENCAMER y para la implementación del sistema de gestión de calidad.

2.2.1. La importancia de la Implementación de un Sistema de Gestión de Calidad.

Es de conocimiento del mundo práctico de los laboratorios dedicados al análisis de materiales y compuestos implementar un Sistema de Gestión de Calidad que les permita la acreditación de ensayos basado en la Norma ISO/IEC 17.025:2005, la norma Internacional de mayor aceptación. Hoy en día existe una barrera comercial, ya no basta con que el laboratorio trabaje bien, hay que mostrar evidencias. Los laboratorios que no cumplen con este requisito pierden opciones de que sus resultados sean calificados, ya que hay otro competidor que si cumple este requisito. Es por lo tanto un imperativo de mercado en lograr la acreditación del ensayo.

Se ha hecho necesario prestarle especial atención al Control de la Calidad, pues este se posiciona como una estrategia para asegurar el mejoramiento continuo de la organización. El Control de Calidad es un programa que asegura la continua satisfacción de los clientes externos e internos, mediante el desarrollo permanente de la calidad de sus servicios. Es, a la vez, un concepto que involucra la orientación de la organización a la calidad manifestada en sus servicios, desarrollo de su personal y contribución al bienestar general.

Para que se desarrolle el Sistema de Gestión de Calidad según la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 en su punto 4.1. sobre la Organización, se debe tener en cuenta lo siguiente:

- El laboratorio o la organización de la cual es parte, debe ser una entidad con responsabilidad legal.
- Es responsabilidad del laboratorio realizar sus actividades de ensayo y de calibración de modo que se cumplan los requisitos de la Norma Internacional y se satisfagan las necesidades de los clientes, autoridades reglamentarias u organizaciones que otorgan reconocimiento.
- El Sistema de Gestión debe cubrir el trabajo realizado en las instalaciones permanentes del laboratorio, en sitios fuera de sus instalaciones permanentes o en instalaciones temporales o móviles asociadas.

- Si el laboratorio es parte de una organización que desarrolla actividades distintas de las de ensayo o de calibración, se deben definir las responsabilidades del personal clave de la organización que participa o influye en las actividades de ensayo o de calibración del laboratorio, con el fin de identificar potenciales conflictos de intereses.
- La alta dirección debe asegurarse que se establezcan los procesos de comunicación apropiados dentro del laboratorio y que la comunicación se efectúa considerando la eficacia del Sistema de Gestión de Calidad.

2.3. Normalización.

La normalización es una actividad colectiva encaminada a establecer soluciones a situaciones repetitivas. En particular, esta actividad consiste en la elaboración, difusión y aplicación de normas.

La normalización ofrece importantes beneficios, como consecuencia de adaptar los productos, procesos y servicios a los fines a los que se destinan, proteger la salud y el medio ambiente, prevenir los obstáculos al comercio y facilitar la cooperación tecnológica.

2.4. Normas.

Las normas son documentos técnicos con las siguientes características:

- Contienen especificaciones técnicas de aplicación voluntaria.
- Son elaborados por consenso de las partes interesadas:
 - Fabricantes.
 - Administraciones.
 - Usuarios y consumidores.
 - Centros de investigación y laboratorios.
 - Asociaciones y Colegios Profesionales.
 - Agentes Sociales.
- Están basados en los resultados de la experiencia y el desarrollo tecnológico.

- Son aprobados por un Organismo Nacional / Regional / Internacional de Normalización reconocido.
- Están disponibles al público.

Las normas ofrecen un lenguaje común de comunicación entre las empresas, la administración y los usuarios y consumidores, establecen un equilibrio socio-económico entre los distintos agentes que participan en las transacciones comerciales, base de cualquier economía de mercado, y son un patrón necesario de confianza entre cliente y proveedor.

2.5. Norma ISO/IEC 17.025: 2005

La Norma Internacional ISO/ IEC 17.025: 2005 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración” fue preparada por ISO/ CASCO, Comité de evaluación de la conformidad, y contiene todos los requisitos que tienen que cumplir los laboratorios de ensayo y de calibración si desean demostrar que poseen un sistema de gestión de calidad, son técnicamente competentes y son capaces de generar resultados técnicamente válidos.

La primera edición hacía referencia a las Normas ISO 9001: 1994 e ISO 9002: 1994. Dichas normas han sido reemplazadas por la Norma ISO 9001: 2000, lo que hizo necesario alinear la Norma ISO/ IEC 17.025. En esta segunda edición se han modificado o agregado apartados sólo en la medida que fue necesario para basarse en la Norma ISO 9001: 2000.

Es conveniente que los organismos de acreditación que reconocen la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración se basen en esta Norma Internacional para sus acreditaciones.

2.6. Documentación.

Uno de los aspectos más relevantes del SGC es la documentación, la cual se convierte en el medio de consenso de los resultados obtenidos, basándose en lo que se debe hacer, lograr y cumplir. Se estableció como estructura documental para el SGC, basándose

en la Norma ISO/IEC 17025 y en las necesidades de la Facultad de Ingeniería de la UCV, la siguiente (Romero T. y col. 2010):

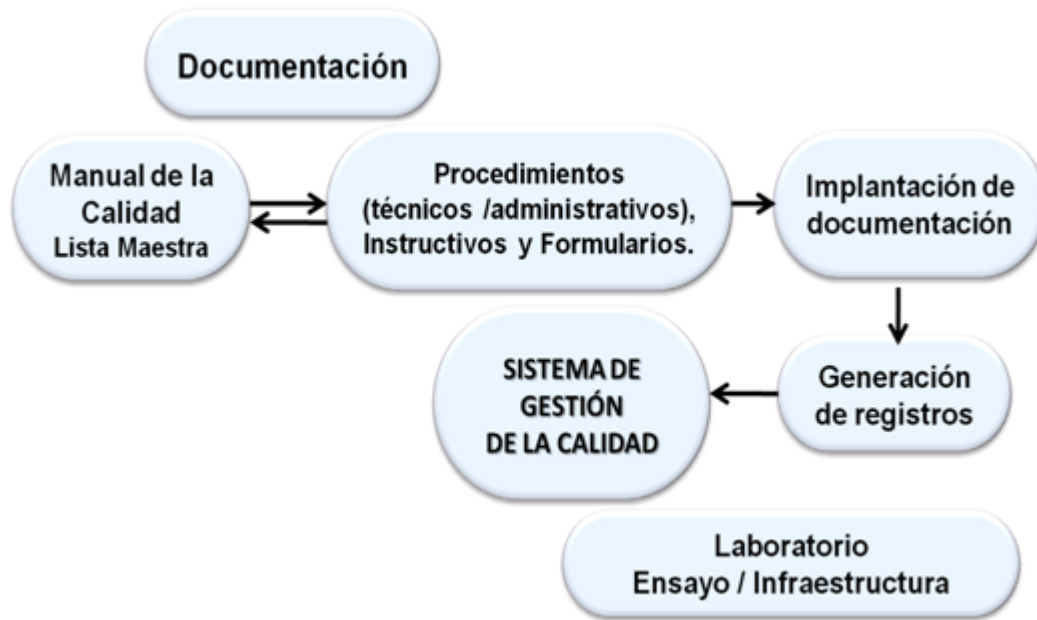


Figura N° 3. Modelo Conceptual del SGC de la FIUCV. (Romero y col., 2010)

2.6.1. Manual de Calidad.

Es un documento donde se especifican la misión y visión de una empresa con respecto a la calidad así como la política de la calidad y los objetivos que apuntan al cumplimiento de dicha política, tiene por objeto el aseguramiento de la calidad en la empresa y en él se describen las disposiciones generales para asegurar la calidad en sus servicios, para prevenir la aparición de no conformidades, para aplicar las acciones precisas para evitar su repetición, y para, a través de la gestión de sus procesos, alcanzar la mejora continua del sistema así como la satisfacción de sus clientes.

El Manual de Calidad expone además la estructura del Sistema de Gestión de la Calidad y es un documento público, si el laboratorio lo desea, cosa que no ocurre con los manuales de procedimientos o de instrucciones. Así mismo, muestra a los involucrados en el proceso, como debería ser el producto esperado en términos de procedimientos, instructivos y registros. (Romero y col., 2009)

El Manual de la Calidad (MC) es la puerta de entrada al SGC, ya que el mismo contiene la información requerida por la Norma ISO/IEC 17025 que garantiza la validación y confiabilidad del resultado del ensayo que realiza el laboratorio. El MC contiene en esencia la política de la calidad, descripción organizativa, responsabilidades y funciones del personal de laboratorio, y la lista maestra que comprende los documentos: procedimientos técnicos y administrativos, instructivos y registros.

Además, también puede incluir:

- Las actividades del laboratorio.
- Las características principales del SGC.
- La política de calidad y los objetivos a ella asociados.
- Declaraciones relativas a responsabilidad o autoridad.
- Una descripción de la organización del laboratorio (por ejemplo, un organigrama)
- Cómo funciona la documentación y dónde debe dirigirse el personal para encontrar los procedimientos acerca de cómo hacer las cosas
- Una definición de los términos que tengan un significado singular para el laboratorio.

La elaboración del Manual de la Calidad permite establecer la política de la calidad, conocer en detalle la organización, las funciones y responsabilidades del personal y establecer la lista maestra clave para la elaboración de la documentación requerida y establecida por la Norma ISO/IEC 17025:2005.

Cada capítulo del Manual debe incluir, como mínimo:

- Objetivo del mismo
- Ámbito de aplicación
- Referencias
- Responsabilidades
- Desarrollo del proceso
- Documentación y registros

Lo debe elaborar el Jefe de Laboratorio junto con el Jefe administrativo, debe ser revisado por el Supervisor Inmediato y el Comité de Calidad y debe ser aprobado por dicho Comité.

2.6.2. Procedimientos técnicos y administrativos.

Es el modo de ejecutar determinadas acciones con una serie común de pasos claramente definidos, que permiten realizar la implementación del SGC correctamente.

Las instituciones académicas como la Facultad de Ingeniería de la UCV, que están constituidas por varias dependencias, por lo general actúa con un alto grado de autonomía en sus funciones y se rigen por los reglamentos que norman a las universidades nacionales.

Los procedimientos genéricos, sobre todo en el ámbito de la gestión administrativa, se basan en realizar el levantamiento de los procedimientos, según los realiza cada ente en particular, de manera de integrarlos para generar procedimientos únicos estandarizados, como lo exige la Norma ISO/ IEC 17.025:2005, lo cual constituye un verdadero reto. (Romero y col., 2009, 2010)

Con respecto a los requerimientos de los aspectos técnicos, el proceso de documentación se realiza de manera menos compleja, ya que se consideran procesos para ensayos basados en procedimientos normalizados y que dependen sólo de decisiones internas personal del laboratorio. (Romero y col., 2010). Para el caso de este Trabajo Especial de Grado se considera la Norma ASTM N° D 1945 3 como procedimiento normalizado del Análisis del Gas Natural mediante Cromatografía de Gases.

Los debe elaborar el Jefe de Laboratorio junto con el Jefe administrativo, debe ser revisado por el Supervisor Inmediato y debe ser aprobado por dicho Supervisor.

2.6.3. Instructivos.

Uno de los principales objetivos con los que se desarrolla cualquier tipo de instructivo es el de permitir a su usuario lograr llevar a cabo determinadas acciones de la mejor manera posible. Es por esto que, para obtener aquellos resultados esperados, debe contar con algunas características básicas que faciliten la acción en sí. Entre estas

características podemos mencionar la importancia de que el instructivo sea claro y conciso. Es preciso que las instrucciones sean dadas de manera accesible de modo que el que las lee o sigue pueda comprenderlas fácilmente. En muchos casos, los instructivos pueden sumar imágenes y otros elementos para ayudar a la comprensión. Finalmente, los instructivos no deben ser demasiado extensos ya que se pueden volver confusos y hacer que los usuarios se pierdan en el procedimiento

Lo debe elaborar el Personal Técnico, debe ser revisado por el Jefe de Laboratorio junto con el Jefe administrativo y debe ser aprobado por dichos Jefes.

2.6.4. Registros.

Proporcionan detalles técnicos sobre cómo hacer el trabajo y se registran los resultados, estos representan la base fundamental de la documentación. El registro de la documentación es la evidencia de la operatividad del SGC. Cada registro cuenta con un método o instructivo para completar, archivar y conservar los documentos.

Lo debe elaborar el Personal Técnico, debe ser revisado por el Jefe de Laboratorio junto con el Jefe administrativo y debe ser aprobado por dichos Jefes.



Figura N° 4. Flujograma del proceso estandarizado a seguir para la implementación del SGC.

(Alberdi y col., 2010)

La implementación y validación del SGC está basada en el desarrollo de la documentación, la cual comprende la preparación, presentación y registro de los documentos que lo definen, como: la elaboración del Manual de Calidad, los procedimientos de funciones o actividades de trabajo, los instructivos de acciones específicas y los registros (Romero y col., 2010) (Fig. N° 4).

2.7. Norma ASTM N° D 1945-03. Método de Prueba Estándar para el Análisis de Gas Natural mediante Cromatografía de Gases.

Este método de prueba cubre la determinación de la composición química del Gas Natural y mezclas similares de gases en el rango de composiciones mostradas en la Tabla N° 1. Este método puede estar abreviado para el análisis de gas natural limpio que contenga pequeñas cantidades de hexanos y altas cantidades de hidrocarburos, o para la determinación de uno o más componentes, como es requerido.

Los componentes en una muestra representativa son separados físicamente por cromatografía de gases (CG) y se compara con los datos de calibración obtenidos bajo condiciones de operación idénticas de una mezcla de referencia estándar de composiciones conocidas. Los numerosos componentes pesados de una muestra pueden ser agrupados en picos irregulares al reversar la dirección del gas portador a través de la columna al mismo tiempo que el grupo de pesados tales como C₅ y más pesados, o C₇ y más pesados. La composición de la muestra es calculada comparando tanto los picos altos, o las áreas de los picos, o ambos, con los valores correspondientes obtenidos por la referencia estándar.

Tabla N° 1. Componentes del Gas Natural y Rango de Composición que cubren.

(Norma ASTM N° D 1945-03)

Componente	Composición en Mol %
Helio	0,01 a 10
Hidrógeno	0,01 a 10
Oxígeno	0,01 a 20
Nitrógeno	0,01 a 100
Dióxido de Carbono	0,01 a 20
Metano	0,01 a 100
Etano	0,01 a 100
Sulfuro de Hidrógeno	0,3 a 30

Propano	0,01 a 100
Iso-Butano	0,01 a 10
n- Butano	0,01 a 10
Neopentano	0,01 a 2
Iso-Pentano	0,01 a 2
n-Pentano	0,01 a 2
Isómeros de Hexano	0,01 a 2
Heptanos	0,01 a 1

2.8. La cromatografía de gases.

La cromatografía de gases es una técnica de separación en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito siendo su única función el transportar el analito a través de la columna.

Existen dos tipos de cromatografía de gases (CG): la cromatografía gas-sólido (CGS) y la cromatografía gas-líquido (CGL), siendo esta última la que se utiliza más ampliamente, y que se puede llamar simplemente cromatografía de gases (CG). En la CGS la fase estacionaria es sólida y la retención de los analitos en ella se produce mediante el proceso de adsorción. Precisamente este proceso de adsorción, que no es lineal, es el que ha concluido que este tipo de cromatografía tenga aplicación limitada, ya que la retención del analito sobre la superficie es semipermanente y se obtienen picos de elución con colas. Su única aplicación es la separación de especies gaseosas de bajo peso molecular. La CGL utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte. La CG se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases. Éste consta de diversos componentes como el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna generalmente dentro de un horno, y el detector.

Tabla N°2. Tipos típicos de detectores de la Cromatografía de Gas y sus aplicaciones.

Tipo	Muestras aplicables	Límite de detección típico
Ionización de la llama	Hidrocarburos	1 pg/ s
Conductividad térmica	Detector universal	500 pg/ mL
Captura de electrón	Compuestos halogenados	5 pg/ s
Espectrómetro total (MS)	Armonioso para cualquier	pg 0,25 a 100

	especie	
Termoiónico	Compuestos de nitrógeno y del fósforo	0,1 pg/s (P); 1pg/s (N)
Conductividad electrolítica	Compuestos que contienen los halógenos, el sulfuro o el nitrógeno	0,5 pgCl/s; 2pg S/s; 4pg N/s
Fotoionización	Los compuestos ionizaron por la radiación UV	2 pgC/s
Fourier transforma IR	Compuestos orgánicos	0,2 a 40 ng

2.8.1. Partes de un Cromatógrafo:

Siguiendo los parámetros de la Norma ASTM N° D 1945-03, las partes de un Cromatógrafo son las siguientes:

- Detector
- Instrumentos de registro.
- Sistema de introducción de la muestra.
- Control de temperatura de la columna.
- Controles del gas portador.
- Columna.
- Secador.
- Válvulas.
- Manómetro.
- Bomba de vacío.

En la Figura N° 5 se puede observar un diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases común. Mientras que en la Figura N° 6 se presenta un cromatógrafo de gases que se utiliza en la realidad para diversos análisis, en dicha figura se puede observar el registrador el cual es un ordenador y las válvulas de control de flujo de gas de arrastre.

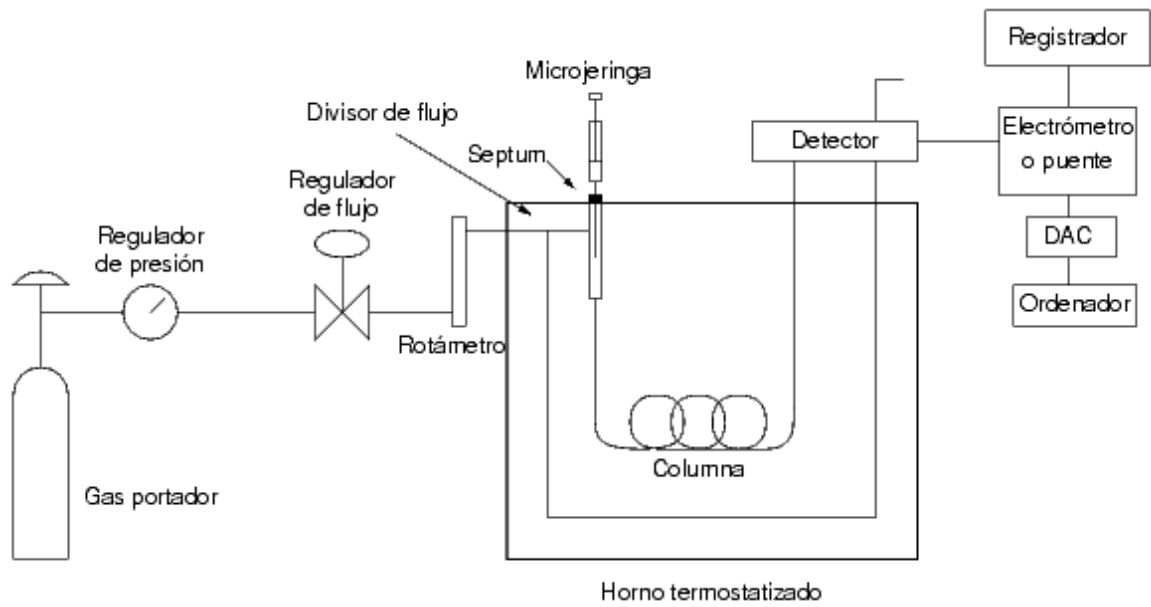


Figura N° 5. Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases.



Figura N° 6. Cromatógrafo de gases.

2.8.2. Detector de Conductividad Térmica.

El detector de conductividad térmica se utiliza en cromatografía de gases y es uno de los primeros utilizados. Tiene una amplia aplicación y su uso se basa en la diferencia de conductividad térmica del gas portador cuando circula también analito. Este tipo de detector se denomina también catarómetro. El sensor de un catarómetro consiste en un elemento calentado eléctricamente, la resistencia. Esta resistencia, para una potencia eléctrica constante, tiene una temperatura que depende del gas circundante. La resistencia puede ser un hilo fino de platino, oro o tungsteno, o un termistor semiconductor. La diferencia básica entre los detectores de metal y el termistor semiconductor es que el segundo tiene un coeficiente de temperatura negativo, en otras palabras, que su resistencia disminuye conforme la temperatura aumenta.

Se emplean dos pares de elementos o sensores, uno de ellos en el flujo de efluente de la columna y el otro en la corriente de gas previa a la cámara de inyección de la muestra, gas limpio. Mediante este montaje eléctrico, se consigue compensar el efecto de los cambios de presión, caudal y potencia eléctrica, midiéndose únicamente los cambios en la conductividad del gas.

En la actualidad, se utilizan también los sensores de filamento único, los cuales carecen de deriva en la línea base, se equilibran rápidamente y son muy sensibles. El funcionamiento de este sensor consiste en una cámara de flujo que contiene un pequeño filamento. Sobre él se hacen pasar alternativamente el gas de referencia y el de salida de la columna, con una frecuencia de 10 Hz, obteniéndose una señal eléctrica de 10 Hz cuya amplitud depende de la diferencia entre la conductividad térmica del gas de referencia y del gas de salida. Otra ventaja de usar una señal de 10 Hz es que de esta forma se elimina el ruido térmico del sistema.

Los gases empleados como portadores permiten distinguir con facilidad cuándo el gas lleva analito, debido a que las conductividades del hidrógeno y helio son de 6 a 10 veces mayores que la mayoría de compuestos orgánicos. Este efecto no se da en otros gases portadores como el nitrógeno, por lo cual el uso de este detector está limitado a la utilización de hidrógeno o helio como gas portador.

- Ventajas de este detector:
 - Simplicidad.
 - Amplio rango dinámico lineal, 10^5 unidades.
 - Respuesta universal a compuestos orgánicos e inorgánicos.
 - Detector no destructivo.
- Desventajas:
 - Sensibilidad relativamente baja, 10^{-8} g de soluto/ml de gas portador.
 - Imposibilidad de utilizarlo en columnas capilares (caudal de salida pequeño).

El detector de conductividad térmica debe ser suficientemente sensible para producir una señal de al menos 0.5 mV por 1 % mol de n- butano en una muestra de 0.25 ml.

2.8.3. Detector de Ionización de la llama (FID).

Es un tipo de detector del gas utilizado en la cromatografía de gases. El primer detector de la ionización de la llama fue desarrollado adentro 1957 por los científicos que trabajan para CSIRO en Melbourne, Australia.

La detección de compuestos orgánicos se hace lo más eficaz posible con la ionización de la llama. Los compuestos bioquímicos tales como proteínas, nucleotides, y productos farmacéuticos se pueden estudiar con la ionización de la llama así como otros detectores, como la conductividad térmica, termoiónica, o la conductividad electrolítica debido a la presencia del nitrógeno, del fósforo, o de los átomos del sulfuro o debido a la universalidad del detector de la conductividad térmica. Sin embargo, los compuestos bioquímicos tienen típicamente una mayor cantidad de presente del carbón que otros elementos. Esto significa que un compuesto particular se puede detectar más fácilmente al usar, del excedente de la ionización de la llama, los otros métodos, debido a una concentración del carbón y también una sensibilidad más alta de las ionizaciones de la llama.

Sin embargo, se puede notar que el FID está detectando los átomos de carbón oxidados en forma del ion. En las especies orgánicas que han oxidado ya los carbonos por la presencia del oxígeno, se da una señal más débil cuando la muestra entra en el detector porque los carbonos oxidados no se ionizan como con eficacia con respecto a compuestos solamente del carbón y del hidrógeno. Los grupos funcionales tales como carbonyl, alcohol, halógeno, o aminas son fuentes de estos carbonos oxidados. Esto precisa una de las desventajas principales de usar un FID para detectar el efluente mientras que sale una columna de la cromatografía de gas. Otra desventaja es que la muestra se destruye, haciéndolo casi imposible hacer determinaciones sobre la estructura o la composición. Por esta razón el FID es típicamente el detector o la etapa final en una serie de los instrumentos.

Algunas de las ventajas de un detector de la ionización de la llama son las siguientes: el FID es insensible a H_2O , CO_2 , TAN_2 , CO , NO_x , y gases nobles porque no pueden ser oxidados o ionizados por la llama. Esto permite que las muestras sean estudiadas aunque estén contaminadas o si una cierta salida de los gases ambiente del sitio ocurre a la hora de la inyección. Algunos detectores se pueden dañar si un efluente concentrado también se analiza, haciéndolo necesario para darle vuelta apagado para prevenir daño. El FID es rugoso, significando que los parámetros de la columna se pueden probar para encontrar la buena separación de los componentes de una muestra en la columna.

2.8.4. Importancia del análisis de los componentes.

La importancia del análisis de los componentes en una mezcla multi-componentes reside en que se desea tener una mezcla limpia, en este caso, un Gas Natural limpio. Para ello se debe verificar las cantidades de dióxido de carbono y sulfuros que contenga dicho gas, así como la composición de metano que posea debido a que es el componente principal de la mezcla y es la materia prima principal para la producción de, por ejemplo, metanol.

Los compuestos de azufre contenidos en el gas natural son muy venenosos, por lo que se desea una cantidad de 0, 1 ppm o menos. Este proceso de hidrodesulfuración está presente en las distintas plantas productoras donde el gas natural es la materia prima principal para evitar daños en el catalizador. El azufre en la alimentación está presente en

forma de compuestos de azufre, tales como: mercaptanos, tiofenos, COS, sulfuro de hidrógeno (H₂S), etc.

El Uso del Gas Natural, en particular del Metano (CH₄), se puede observar en la Figura N°7, por lo que se puede resumir que, la importancia de obtener la composición del gas natural se basa en la obtención de la composición del metano el cual sirve como materia prima para muchas industrias y como impulso ante el desarrollo de industrias secundarias las cuales proveen materias primas a otras empresas y cuyos productos son de uso directo para los consumidores.

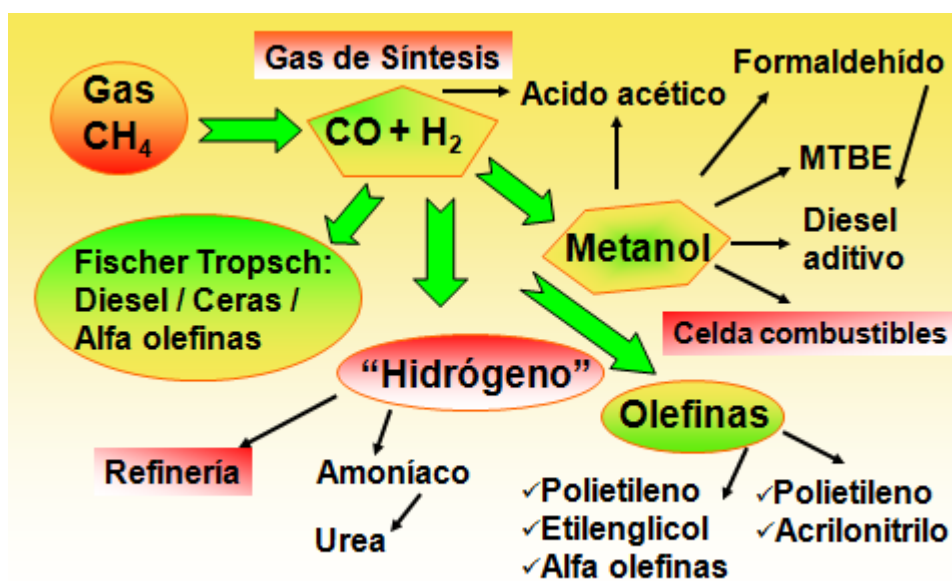


Figura N° 7. Esquema del uso del Metano (CH₄) para diversas industrias petroquímicas.

2.9. Validación de Métodos.

La validación de un método es la confirmación mediante examen y suministro de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto.

Es el proceso de definir una necesidad analítica y confirmar que el método en cuestión tiene capacidad de desempeño consistente con lo que requiere la aplicación.

Algunos factores que se deben considerar para plantear los objetivos de una validación es considerar cuando debemos realizarla y para ello se muestran los siguientes puntos:

- Se desarrolla un método nuevo.
- Se revisa un método ya establecido para mejorar o extender a un nuevo problema.
- El control de calidad indica que el método en uso está cambiando con el tiempo.
- Se usa un método ya establecido en un laboratorio diferente o con diferente analista o con diferente instrumental.
- Para demostrar la equivalencia entre 2 métodos, por ejemplo: Un método nuevo y una norma.

En base a las necesidades de la validación, los objetivos son los siguientes:

- Evaluar las características de desempeño del método.
- Demostrar que el método desarrollado por un laboratorio es útil para la aplicación propuesta.
- Demostrar que las modificaciones realizadas a un método no afectan su desempeño, obteniendo resultados confiables.
- Demostrar que un método es equivalente a otro.

2.9.1. Condiciones del Análisis.

- Se debe mantener la columna cromatográfica a una temperatura de 0,3°C, en especial si se utiliza un sistema isotérmico. En caso contrario, la temperatura del horno se debe mantener dentro de los valores permitidos debido a los materiales de la columna (preferiblemente acero inoxidable).
- La temperatura del detector debe mantenerse a una temperatura igual o mayor que la máxima temperatura de la columna.
- El gas de arrastre debe ser introducido en la columna antes de la muestra. El volumen total, incluyendo el espacio muerto, del tubo fijo donde se inyecta la

muestra, no debe exceder 0,5 ml a 1 atm de presión para obtener una mejor respuesta en el detector y para que la columna sea más eficiente.

- Las columnas para ser utilizadas deben ser de adsorción o de partición.
- La columna de adsorción debe separar completamente oxígeno, nitrógeno y metano. Se usa una muestra de 25 ml y como gas de arrastre se utiliza Helio a un flujo de 30ml/min.
- La columna de partición debe separar etano a través de pentano y dióxido de carbono. Se utiliza Helio como gas de arrastre a un flujo de 40 ml/min para un tamaño de muestra de 0,25 ml y un flujo de 75 ml/min para un tamaño de muestra de 0,5 ml.
- También se puede utilizar una operación multi-columna o una columna de materiales empacados.
- Para controlar la presión durante el ensayo, se utiliza un manómetro de tubo en forma de U o de tipo de pozo inherente, este último es preferido debido a que ofrece mejor precisión.
- Se debe utilizar Helio o Hidrógeno como gas de arrastre si se utiliza un detector de conductividad térmica. En caso de utilizar otro detector, se debe seleccionar un gas de arrastre apropiado, el cual sea preferiblemente un gas noble, tal como el Helio o el Argón.
- Para el análisis del Metano se debe usar una columna de partición si la columna separará el metano del nitrógeno y el oxígeno (tal como la silicona 200/500 como es mostrado en la Figura N° 8) y el tamaño de la muestra no excede 0,5 ml.
- También se puede utilizar una columna de adsorción para el análisis de metano, el tamaño de muestra no debe exceder 0,5 ml.

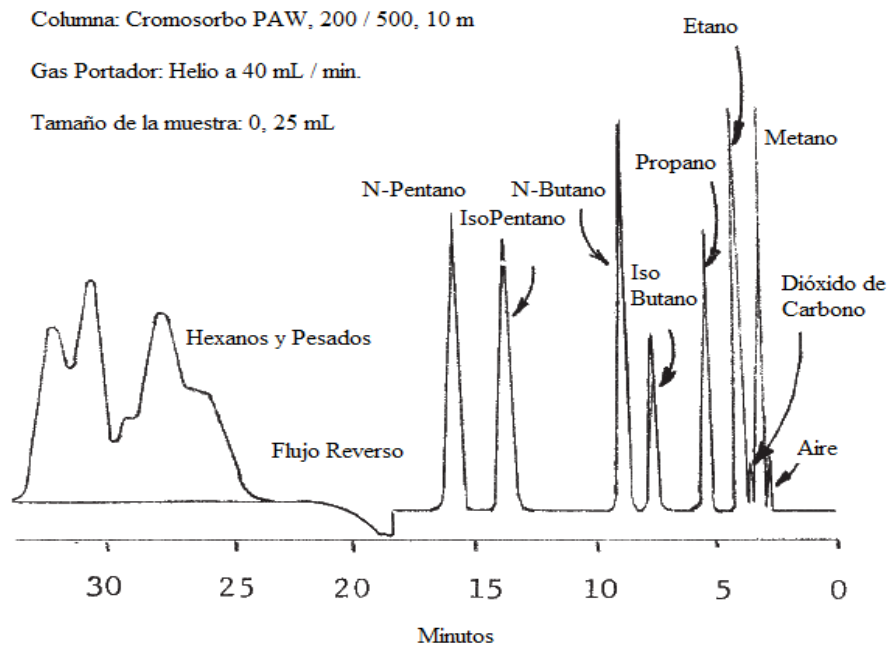


Figura N° 8. Cromatograma de Gas Natural (Columna de Silicona 200/ 500)

2.9.2. Repetibilidad y Reproducibilidad.

La repetibilidad, se refiere a la concordancia entre los resultados de medición de sucesivas observaciones de la misma magnitud efectuados con la aplicación de la totalidad de las siguientes condiciones iguales: método de medida, analista, instrumento de medida, lugar y condiciones de uso del instrumento, es decir, condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos.

La reproducibilidad, es la concordancia de los resultados de mediciones del mismo mensurando, en el caso que las mediciones individuales son efectuadas haciendo variar las condiciones de medición tales como: método de medición, observador, instrumento de medición, patrón de referencia, lugar y condiciones de uso, es decir, condiciones según las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en diferentes laboratorios, por diferentes operadores, usando diferentes equipos.

2.10. Incertidumbre de la medición.

La incertidumbre es un término que tiene dos puntos de vista: cualitativo y cuantitativo. Desde el punto de vista cualitativo, es un parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando. Desde el punto de vista cuantitativo, es el resultado de la evaluación orientada a la caracterización del intervalo dentro del cual se estima que está el valor convencionalmente verdadero, generalmente con una determinada probabilidad.

Existen dos métodos principales para evaluar las fuentes de incertidumbre:

- Método de Evaluación Tipo A:

Está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones.

La incertidumbre de una magnitud de entrada obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales.

Para una medición que se realiza por un método bien caracterizado y bajo condiciones controladas, es razonable suponer que la distribución (dispersión) de los valores obtenidos de una medición no cambia, o sea se mantiene prácticamente igual para las mediciones realizadas en diferentes días, por distintos metrologos (esto es, la medición está bajo control estadístico). En este caso éste componente de la incertidumbre puede ser más confiablemente estimado con la desviación estándar obtenida de un solo experimento, que con la desviación estándar experimental obtenida por un número de mediciones, casi siempre pequeño.

Otras fuentes de incertidumbre que se evalúan con este método son la reproducibilidad y las obtenidas al hacer una regresión lineal.

- Método de Evaluación Tipo B:

Comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre.

Las fuentes de incertidumbre tipo B son cuantificadas usando información externa u obtenida por experiencia. Estas fuentes de información pueden ser:

- Certificados de calibración.
- Manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento.
- Normas o literatura.
- Valores de mediciones anteriores.
- Conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición.

CAPITULO III

3. Metodología General

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado se llevó a cabo el siguiente plan:

3.1. Para cumplir con el objetivo principal, es necesario que se entienda la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 en la cual se basa el desarrollo del Sistema de Gestión de Calidad así como estudiar las investigaciones realizadas sobre este medio de certificación, debido a que se plantea la necesidad de desarrollar un Sistema de Gestión de Calidad en ciertos ensayos que se llevan a cabo en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.

3.2. Para que el análisis de Gas Natural que se lleva a cabo en el cromatógrafo de gases sea valido a nivel Internacional, se deben seguir los patrones definidos en la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005, la cual provee la información necesaria para desarrollar los procedimientos que se deben seguir para que dicho análisis sea confiable y calificado internacionalmente.

3.3. Se estudiará la Norma ASTM N° D 1945-03 para describir la técnica normalizada para el análisis del Gas Natural mediante cromatografía de gases y así poder entender el procedimiento del análisis para llegar a la acreditación.

3.4. Se representará mediante pasos lo que se debe realizar desde el principio del ensayo hasta la obtención de los resultados del análisis de la composición del Gas Natural para saber lo que se debe realizar para poder implementar el Sistema de Gestión de Calidad para así obtener la acreditación, para que los valores obtenidos sean de alta conformidad y competitividad a nivel Internacional.

3.5. Luego de obtenidos los resultados, se deben validar y se les debe calcular la incertidumbre la cual es una dispersión del valor obtenido. En esta oportunidad, solo se describirán las ecuaciones pertinentes para dicho cálculo y el procedimiento a llevar a cabo para obtener los resultados del ensayo.

CAPITULO IV

4. Resultados y Discusión.

Basado en la metodología aplicada, a continuación se presentan los procedimientos a seguir para implementar un sistema de gestión de calidad en el ensayo de análisis de Gas Natural mediante cromatografía de gases basado en la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 y la Norma ASTM N° D 1945-03.

4.1. Implementación del Sistema de Gestión de Calidad.

Durante el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado se ha hecho énfasis en la importancia del desarrollo e implementación del sistema de gestión de calidad para obtener la acreditación del análisis cualitativo y cuantitativo del gas natural. En los siguientes puntos, se describirán los pasos necesarios a seguir para lograr dicha implementación.

4.1.1. Generalidades.

En el proceso de implementación de un SGC en la Facultad de Ingeniería de la UCV se diagnosticaron brechas que deben ser abordadas desde un comienzo, tales como (Romero T. y col., 2010):

- Diferentes procedimientos de gestión administrativa en las distintas instituciones de la Facultad de Ingeniería.
- Diversidad y complejidad de los ensayos que se realizan.
- Procedimientos técnicos de ensayos no normados.
- Compromiso de apoyar al sector industrial basado en la gestión de calidad.
- Resistencia a la implementación de un sistema de gestión de calidad.
- Necesidad de actualizar la infraestructura y equipos.
- Carencia de un responsable de la calidad.

Por lo tanto, para lograr la implementación del sistema de gestión de calidad se deben preparar los requisitos exigidos por la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 para optar a la acreditación del ensayo.

4.1.2. Requisitos de Gestión.

Dentro de los requisitos del laboratorio se pueden mencionar las condiciones de la infraestructura, las condiciones del equipo a ser utilizado, entre otros. Basado en Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 con respecto a los Requisitos relativos a la Gestión se tiene:

4.1.2.1. Organización.

- El personal directivo y técnico debe tener, independientemente de toda otra responsabilidad, la autoridad y los recursos necesarios para desempeñar sus tareas, incluida la implementación, el mantenimiento y la mejora del sistema de gestión, y para identificar la ocurrencia de desvíos del sistema de gestión o de los procedimientos de ensayo o de calibración, e iniciar acciones destinadas a prevenir o minimizar dichos desvíos.
- Tomar medidas para asegurarse de que su dirección y su personal están libres de cualquier presión o influencia indebida, interna o externa, comercial, financiera o de otro tipo, que pueda perjudicar la calidad de su trabajo.
- Tener políticas y procedimientos para asegurar la protección de la información confidencial y los derechos de propiedad de sus clientes, incluidos los procedimientos para la protección de almacenamiento y la transmisión electrónica de los resultados.
- Tener políticas y procedimientos para evitar intervenir en cualquier actividad que pueda disminuir la confianza en su competencia, imparcialidad, juicio o integridad operativa.
- Definir la organización y la estructura de gestión del laboratorio, su ubicación dentro de una organización madre, y las relaciones entre la gestión de la calidad, las operaciones técnicas y los servicios de apoyo.

- Especificar la responsabilidad, autoridad e interrelación de todo el personal que dirige, realiza o verifica el trabajo que afecta a la calidad de los ensayos o calibraciones.
- Proveer adecuada supervisión al personal encargado de los ensayos y calibraciones, incluidos los que están en formación, por personas familiarizadas con los métodos y procedimientos, el objetivo de cada ensayo o calibración y con la evaluación de los resultados de los ensayos o de las calibraciones.
- Tener una dirección técnica con la responsabilidad total por las operaciones técnicas y la provisión de los recursos necesarios para asegurar la calidad requerida de las operaciones del laboratorio.
- Nombrar un miembro del personal como responsable de la calidad (o como se designe), quien, independientemente de otras obligaciones y responsabilidades, debe tener definidas la responsabilidad y la autoridad para asegurarse de que el sistema de gestión relativo a la calidad será implementado y respetado en todo momento; el responsable de la calidad debe tener acceso directo al más alto nivel directivo en el cual se tomen decisiones sobre la política y los recursos del laboratorio.
- Asegurarse de que su personal es consciente de la pertinencia e importancia de sus actividades y de la manera en que contribuyen al logro del sistema de gestión.

4.1.2.2. Sistema de gestión.

- El laboratorio debe establecer, implementar y mantener un sistema de gestión apropiado al alcance de sus actividades. Debe documentar sus políticas, sistemas, programas, procedimientos e instrucciones tanto como sea necesario para asegurar la calidad de los resultados de los ensayos o calibraciones.

- Las políticas del sistema de gestión del laboratorio concernientes a la calidad, incluida una declaración de la política de la calidad, deben estar definidas en un manual de calidad. Como mínimo debe incluir lo siguiente:
 - El compromiso de la dirección del laboratorio con la buena práctica profesional y con la calidad de sus ensayos y calibraciones durante el servicio a sus clientes.
 - Una declaración de la dirección con respecto al tipo de servicio ofrecido por el laboratorio.
 - El propósito del sistema de gestión concerniente a la calidad.
 - Un requisito de que todo el personal relacionado con las actividades de ensayo y de calibración dentro del laboratorio se familiarice con la documentación de la calidad e implemente las políticas y los procedimientos en su trabajo.
 - El compromiso de la dirección del laboratorio de cumplir la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 y mejorar continuamente la eficacia del sistema de gestión.

- El manual de calidad debe contener o hacer referencia a los procedimientos de apoyo, incluido los procedimientos técnicos. Debe describir la estructura de la documentación utilizada en el sistema de gestión.

- En el manual de calidad deben estar definidas las funciones y responsabilidades de la dirección técnica y del responsable de la calidad, incluida su responsabilidad para asegurar el cumplimiento de la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005.

- La alta dirección debe asegurarse de que se mantiene la integridad del sistema de gestión cuando se planifican e implementan cambios en éste.

4.1.2.3. Control de documentos.

- Todos los documentos distribuidos entre el personal del laboratorio como parte del sistema de gestión deben ser revisados y aprobados, para su uso, por el personal autorizado antes de su emisión. Se debe establecer una lista maestra o un procedimiento equivalente de control de la documentación.
- Los documentos del sistema de gestión generados por el laboratorio deben ser identificados unívocamente. Dicha identificación debe incluir la fecha de emisión o una identificación de la revisión, la numeración de las páginas, el número total de páginas o una marca que indique el final del documento, y la(s) persona(s) autorizada(s) a emitirlos.

4.1.2.4. Revisión de los pedidos, ofertas y contratos.

- El laboratorio debe establecer y mantener procedimientos para la revisión de los pedidos, las ofertas y los contratos. Las políticas y los procedimientos para estas revisiones, que den por resultado un contrato para la realización de un ensayo o calibración, deben asegurar que:
 - Los requisitos, incluidos los métodos a utilizar, están adecuadamente definidos, documentados y entendidos.
 - El laboratorio tiene la capacidad y los recursos para cumplir con los requisitos.
 - Se selecciona el método de ensayo o de calibración apropiado, que sea capaz de satisfacer los requisitos de los clientes.
- Es conveniente que la revisión del pedido, la oferta y el contrato se lleve a cabo de manera práctica y eficaz, y que se tenga en cuenta el efecto de los aspectos financieros, legales y de programación del tiempo.
- Se debe informar al cliente de cualquier desviación con respecto al contrato.

4.1.2.5. Subcontratación de ensayos y de calibraciones.

- Cuando el laboratorio subcontrate un trabajo, ya sea debido a circunstancias no previstas (por ejemplo, carga de trabajo, necesidad de conocimientos técnicos adicionales o incapacidad temporal), o en forma continua (por ejemplo, subcontratación permanente, convenios con agencias o licencias), se debe encargar este trabajo a un subcontratista competente. Un subcontratista competente es el que, por ejemplo, cumple con la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005.
- El laboratorio debe advertir al cliente, por escrito, sobre el acuerdo y, cuando corresponda, obtener la aprobación del cliente, preferentemente por escrito.

4.1.2.6. Compra de servicios y de suministros.

- El laboratorio debe tener una política y procedimientos para la selección y la compra de los servicios y suministros que utiliza y que afectan a la calidad de los ensayos y calibraciones. Deben existir procedimientos para la compra, la recepción y el almacenamiento de los reactivos y materiales consumibles de laboratorio que se necesiten para los ensayos y las calibraciones.
- El laboratorio debe asegurarse de que los suministros, los reactivos no sean utilizados hasta que no hayan sido inspeccionados, o verificados de alguna otra forma, como que cumplen las especificaciones normalizadas o los requisitos definidos en los métodos relativos a los ensayos o las calibraciones concernientes.
- Los documentos de compra de los elementos que afectan a la calidad de las prestaciones del laboratorio deben contener datos que describan los servicios y suministros solicitados. Estos documentos de compra deben ser revisados y aprobados en cuanto a su contenido técnico antes de ser liberados.

4.1.2.7. Servicio al cliente.

- El laboratorio debe estar dispuesto a cooperar con los clientes o sus representantes para declarar el pedido del cliente y para realizar el seguimiento del desempeño del laboratorio en relación con el trabajo realizado, siempre que el laboratorio garantice la confidencialidad hacia otros clientes.

4.1.2.8. Quejas.

- El laboratorio debe tener una política y un procedimiento para la resolución de las quejas recibidas de los clientes o de otras partes. Se deben mantener los registros de todas las quejas así como de las investigaciones y de las acciones correctivas llevadas a cabo por el laboratorio.

4.1.2.9. Control de los trabajos de ensayo no conformes.

- El laboratorio debe tener una política y procedimientos que se deben implementar cuando cualquier aspecto de su trabajo de ensayo o de calibración, o el resultado de dichos trabajos, no son conformes con sus propios procedimientos o con los requisitos acordados con el cliente.
- Se pueden identificar trabajos no conformes o problemas con el sistema de gestión o con las actividades de ensayo o de calibración en diversos puntos del sistema de gestión y de las operaciones técnicas. Las quejas de los clientes, el control de la calidad, la calibración de instrumentos, el control de los materiales consumibles, la observación o la supervisión del personal, la verificación de los informes de ensayo y certificados de calibración, las revisiones por la dirección y las auditorías internas o externas constituyen ejemplos.

4.1.2.10. Mejora.

- El laboratorio debe mejorar continuamente la eficacia de su sistema de gestión mediante el uso de la política de la calidad, los objetivos de la calidad, los resultados de las auditorías, el análisis de los datos, las acciones correctivas y preventivas y la revisión por la dirección.

4.1.2.11. Acciones correctivas.

- El procedimiento de acciones correctivas debe comenzar con una investigación para determinar la(s) causa(s) raíz del problema.
- Las acciones correctivas deben corresponder a la magnitud del problema y sus riesgos.
- El laboratorio debe documentar e implementar cualquier cambio necesario que resulte de las investigaciones de las acciones correctivas.
- El laboratorio debe realizar el seguimiento de los resultados para asegurarse de la eficacia de las acciones correctivas implementadas.

4.1.2.12. Acciones preventivas.

- Se deben identificar las mejoras necesarias y las potenciales fuentes de no conformidades. Cuando se identifiquen oportunidades de mejora o si se requiere una acción preventiva, se deben desarrollar, implementar y realizar el seguimiento de planes de acción, a fin de reducir la probabilidad de ocurrencia de dichas no conformidades y aprovechar las oportunidades de mejora.
- Los procedimientos para las acciones preventivas deben incluir la iniciación de dichas acciones y la aplicación de controles para asegurar que sean eficaces.

4.1.2.13. Control de registros.

- El laboratorio debe establecer y mantener procedimientos para la identificación, la recopilación, la codificación, el acceso, el archivo, el almacenamiento, el mantenimiento y la disposición de los registros de la calidad y los registros técnicos.
- Todos los registros deben ser conservados en sitio seguro y en confidencialidad.
- El laboratorio debe conservar, por un período determinado, los registros de las observaciones originales, de los datos derivados y de la información suficiente para establecer un protocolo de control, los registros de calibración, los registros del personal y una copia de cada informe de ensayos o certificado de calibración emitidos.

- Los registros correspondientes al Análisis cualitativo y cuantitativo del Gas Natural deben contener suficiente información para facilitar, cuando sea posible, la identificación de los factores que afectan a la incertidumbre y posibilitar que el ensayo sea repetido bajo condiciones lo más cercanas posible a las originales. Los registros deben incluir la identidad del personal responsable del muestreo, de la realización de cada ensayo o calibración y de la verificación de los resultados.
- Las observaciones, los datos y los cálculos se deben registrar en el momento de hacerlos y deben poder ser relacionados con la operación en cuestión.
- Cuando ocurran errores en los registros, cada error debe ser tachado, no debe ser borrado, hecho ilegible ni eliminado, y el valor correcto debe ser escrito al margen. Todas estas alteraciones a los registros deben ser firmadas o visadas por la persona que hace la corrección.

4.1.2.14. Auditorías internas.

- El laboratorio debe efectuar periódicamente, de acuerdo con un calendario y un procedimiento predeterminados, auditorías internas de sus actividades para verificar que sus operaciones continúan cumpliendo con los requisitos del sistema de gestión y de la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005.
- Se deben registrar el sector de actividad que ha sido auditado, los hallazgos de la auditoría y las acciones correctivas que resulten de ellos.
- Las actividades de la auditoría de seguimiento deben verificar y registrar la implementación y eficacia de las acciones correctivas tomadas.

4.1.2.15. Revisiones por la dirección.

- La alta dirección del laboratorio debe efectuar periódicamente, de acuerdo con un calendario y un procedimiento predeterminados, una revisión del sistema de gestión y de las actividades de ensayo o calibración del laboratorio, para asegurarse de que se mantienen constantemente adecuados y eficaces, y para introducir los cambios o mejoras necesarios.

4.1.3. Requisitos técnicos.

Muchos factores determinan la exactitud y confiabilidad de los ensayos o de las calibraciones realizadas por un laboratorio. Estos factores incluyen elementos provenientes de los factores humanos, de las instalaciones y condiciones ambientales, de los métodos de ensayo y de calibración y validación de métodos, de los equipos, de la trazabilidad de las mediciones, del muestreo, de la manipulación de los ítems de ensayo y de calibración.

4.1.3.1. Personal.

Para que se logre la implementación del sistema de gestión de calidad es muy importante que el personal encargado de realizar las calibraciones, los ensayos e incluso la documentación, esté preparado, entrenado e instruido con respecto a la importancia de la acreditación del ensayo y de la certificación del laboratorio. La capacitación del personal del laboratorio es base fundamental para que se implemente el sistema de gestión de calidad y se mantenga a lo largo del tiempo, así como para realizar las modificaciones necesarias en términos de equipo, infraestructura, y métodos de ensayo.

- La dirección del laboratorio debe asegurar la competencia de todos los que operan equipos específicos, realizan ensayos o calibraciones, evalúan los resultados y firman los informes de ensayos y los certificados de calibración. Cuando emplea personal en formación, debe proveer una supervisión apropiada. El personal que realiza tareas específicas debe estar calificado sobre la base de una educación, una formación, una experiencia apropiada y de habilidades demostradas, según sea requerido.
- En algunas áreas técnicas (por ejemplo, los ensayos no destructivos), puede requerirse que el personal que realiza ciertas tareas posea una certificación de personal. El laboratorio es responsable del cumplimiento de los requisitos especificados para la certificación de personal. Los requisitos para la certificación del personal pueden ser reglamentarios, estar incluidos en las normas para el campo técnico específico, o ser requeridos por el cliente.
- Es conveniente que, además de las apropiadas calificaciones, la formación, la experiencia y un conocimiento suficiente del ensayo que lleva a cabo, el personal

responsable de las opiniones e interpretaciones incluidas en los informes de ensayo, tenga:

- Un conocimiento de la tecnología utilizada para la fabricación de los objetos, materiales, productos, etc. ensayados, o su modo de uso o de uso previsto, así como de los defectos o degradaciones que puedan ocurrir durante el servicio.
- Un conocimiento de los requisitos generales expresados en la legislación y las normas.
- Una comprensión de la importancia de las desviaciones halladas con respecto al uso normal de los objetos, materiales, productos, etc. considerados.
- La dirección del laboratorio debe formular las metas con respecto a la educación, la formación y las habilidades del personal del laboratorio. El laboratorio debe tener una política y procedimientos para identificar las necesidades de formación del personal y para proporcionarla. El programa de formación debe ser pertinente a las tareas presentes y futuras del laboratorio. Se debe evaluar la eficacia de las acciones de formación implementadas.
- El laboratorio debe disponer de personal que esté empleado por el laboratorio o que esté bajo contrato con él. Cuando utilice personal técnico y de apoyo clave, ya sea bajo contrato o a título suplementario, el laboratorio debe asegurarse de que dicho personal sea supervisado, que sea competente, y que trabaje de acuerdo con el sistema de gestión del laboratorio.
- Los perfiles de los puestos de trabajo pueden ser definidos de muchas maneras. Como mínimo, es conveniente que se defina lo siguiente:
 - Las responsabilidades con respecto a la realización de los ensayos o de las calibraciones.
 - Las responsabilidades con respecto a la planificación de los ensayos o de las calibraciones y a la evaluación de los resultados.
 - Las responsabilidades para comunicar opiniones e interpretaciones.
 - Las responsabilidades con respecto a la modificación de métodos y al desarrollo y validación de nuevos métodos.
 - La especialización y experiencia requeridas.

- Las calificaciones y los programas de formación.
- Las obligaciones de la dirección.
- La dirección debe autorizar a miembros específicos del personal para realizar tipos particulares de muestreos, ensayos o calibraciones, para emitir informes de ensayos y certificados de calibración, para emitir opiniones e interpretaciones y para operar tipos particulares de equipos. El laboratorio debe mantener registros de las autorizaciones pertinentes, de la competencia, del nivel de estudios y de las calificaciones profesionales, de la formación, de las habilidades y de la experiencia de todo el personal técnico, incluido el personal contratado. Esta información debe estar fácilmente disponible y debe incluir la fecha en la que se confirma la autorización o la competencia.

4.1.3.2. Instalaciones y condiciones ambientales.

- Las instalaciones de ensayos o de calibraciones del laboratorio, incluidas pero no en forma excluyente, las fuentes de energía, la iluminación y las condiciones ambientales, deben facilitar la realización correcta de los ensayos o de las calibraciones.
- El laboratorio debe asegurarse de que las condiciones ambientales no invaliden los resultados ni comprometan la calidad requerida de las mediciones. Los requisitos técnicos para las instalaciones y las condiciones ambientales que puedan afectar a los resultados del análisis deben estar documentados.
- El laboratorio debe realizar el seguimiento, controlar y registrar las condiciones ambientales según lo requieran las especificaciones, métodos y procedimientos correspondientes, o cuando éstas puedan influir en la calidad de los resultados. Se debe prestar especial atención, por ejemplo, a la esterilidad biológica, el polvo, la interferencia electromagnética, la radiación, la humedad, el suministro eléctrico, la temperatura, y a los niveles de ruido y vibración, en función de las actividades técnicas en cuestión. Cuando las condiciones ambientales comprometan los resultados de los ensayos o de las calibraciones, éstos se deben interrumpir.

- Se deben controlar el acceso y el uso de las áreas que afectan a la calidad de los ensayos o de las calibraciones.

4.1.3.3. Métodos de ensayo y validación de métodos.

- El laboratorio debe aplicar métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos o las calibraciones dentro de su alcance. Estos incluyen el muestreo, la manipulación, el transporte, el almacenamiento y la preparación de los ítems a ensayar o a calibrar y, cuando corresponda, la estimación de la incertidumbre de la medición así como técnicas estadísticas para el análisis de los datos de los ensayos o de las calibraciones.
- Se deben utilizar preferiblemente los métodos publicados como normas internacionales, regionales o nacionales.
- El cliente debe ser informado del método elegido.

4.1.3.4. Equipos.

El equipo a ser utilizado debe poseer las características necesarias para que los resultados obtenidos sean válidos y confiables incluyendo el muestreo, la preparación de los ítems de ensayo y el procesamiento y análisis de los datos de ensayo. En muchos laboratorios de la Facultad de Ingeniería de la UCV, los equipos no son modernos y por lo tanto ofrecen resultados cuya incertidumbre es muy alta. Para poder normalizar el ensayo, es necesario que el equipo esté en buenas condiciones y que cumpla con los requisitos de la norma internacional.

- Los equipos y su software utilizado para los ensayos, las calibraciones y el muestreo deben permitir lograr la exactitud requerida y deben cumplir con las especificaciones pertinentes para los ensayos o calibraciones concernientes. Se deben establecer programas de calibración para las magnitudes o los valores esenciales de los instrumentos cuando dichas propiedades afecten significativamente a los resultados. Antes de poner en servicio un equipo (incluso el utilizado para el muestreo) se lo debe calibrar o verificar con el fin de asegurar que

responde a las exigencias especificadas del laboratorio y cumple las especificaciones normalizadas pertinentes. El equipo debe ser verificado o calibrado antes de su uso.

- Los equipos deben ser operados por personal autorizado. Las instrucciones actualizadas sobre el uso y el mantenimiento de los equipos (incluido cualquier manual pertinente suministrado por el fabricante del equipo) deben estar disponibles para ser utilizadas por el personal del laboratorio.
- Cada equipo y su software utilizado para los ensayos y las calibraciones, que sea importante para el resultado, debe, en la medida de lo posible, estar unívocamente identificado.
- Se deben establecer registros de cada componente del equipamiento y su software que sea importante para la realización de los ensayos o las calibraciones. Los registros deben incluir por lo menos lo siguiente:
 - La identificación del equipo y su software.
 - El nombre del fabricante, la identificación del modelo, el número de serie u otra identificación única.
 - Las verificaciones de la conformidad del equipo con la especificación.
 - La ubicación actual, cuando corresponda.
 - Las instrucciones del fabricante, si están disponibles, o la referencia a su ubicación.
 - Las fechas, los resultados y las copias de los informes y de los certificados de todas las calibraciones, los ajustes, los criterios de aceptación, y la fecha prevista de la próxima calibración.
 - El plan de mantenimiento, cuando corresponda, y el mantenimiento llevado a cabo hasta la fecha.
 - Todo daño, mal funcionamiento, modificación o reparación del equipo.
- El laboratorio debe tener procedimientos para la manipulación segura, el transporte, el almacenamiento, el uso y el mantenimiento planificado de los equipos de medición con el fin de asegurar el funcionamiento correcto y de prevenir la contaminación o el deterioro.

- Los equipos que hayan sido sometidos a una sobrecarga o a un uso inadecuado, que den resultados dudosos, o se haya demostrado que son defectuosos o que están fuera de los límites especificados, deben ser puestos fuera de servicio. Se deben aislar para evitar su uso o se deben rotular o marcar claramente como que están fuera de servicio hasta que hayan sido reparados y se haya demostrado por calibración o ensayo que funcionan correctamente. El laboratorio debe examinar el efecto del defecto o desvío de los límites especificados de los ensayos o de las calibraciones anteriores.
- Se deben proteger los equipos de ensayo y de calibración, tanto el hardware como el software, contra ajustes que pudieran invalidar los resultados de los ensayos o de las calibraciones.

4.1.3.5. Trazabilidad de las mediciones.

- Todos los equipos utilizados para los ensayos o las calibraciones, incluidos los equipos para mediciones auxiliares (por ejemplo, de las condiciones ambientales) que tengan un efecto significativo en la exactitud o en la validez del resultado del ensayo, de la calibración o del muestreo, deben ser calibrados antes de ser puestos en servicio. El laboratorio debe establecer un programa y un procedimiento para la calibración de sus equipos.
- Es conveniente que dicho programa incluya un sistema para seleccionar, utilizar, calibrar, verificar, controlar y mantener los patrones de medición, los materiales de referencia utilizados como patrones de medición, y los equipos de ensayo y de medición utilizados para realizar los ensayos y las calibraciones.

4.1.3.6. Muestreo.

- El laboratorio debe tener un plan y procedimientos para el muestreo cuando efectúe el muestreo de sustancias, materiales o productos que luego ensaye o calibre. El plan y el procedimiento para el muestreo deben estar disponibles en el lugar donde se realiza el muestreo. Los planes de muestreo deben, siempre que sea razonable, estar basados en métodos estadísticos apropiados. El proceso de muestreo debe

tener en cuenta los factores que deben ser controlados para asegurar la validez de los resultados de ensayo y de calibración.

4.1.3.7. Manejo de ítems de ensayo.

- El laboratorio debe tener procedimientos para el transporte, la recepción, la manipulación, la protección, el almacenamiento, la conservación o la disposición final de los ítems de ensayo o de calibración, incluidas todas las disposiciones necesarias para proteger la integridad del ítem de ensayo o de calibración, así como los intereses del laboratorio y del cliente.
- Cuando los ítems deban ser almacenados o acondicionados bajo condiciones ambientales especificadas, debe realizarse el mantenimiento, seguimiento y registro de estas condiciones.

4.1.3.8. Informe de los resultados.

- Los resultados de cada ensayo, calibración o serie de ensayos o calibraciones deben ser informados en forma exacta, clara, no ambigua y objetiva.
- Los resultados deben ser informados, por lo general en un informe de ensayo y deben incluir toda la información requerida por el cliente y necesaria para la interpretación de los resultados del ensayo.
- Deben incluir las desviaciones, adiciones o exclusiones del método de ensayo e información sobre condiciones de ensayo específicas, tales como las condiciones ambientales, así mismo, una declaración sobre la incertidumbre de medición estimada, las opiniones e interpretaciones, la fecha de muestreo, una identificación inequívoca de la sustancia muestreada, el lugar de muestreo, una referencia al plan y a los procedimientos de muestreo utilizados.
- Las opiniones e interpretaciones deben limitarse a: una opinión sobre la declaración de conformidad o no conformidad de los resultados obtenidos, cumplimiento con los requisitos contractuales, recomendaciones sobre la forma de utilizar los resultados, recomendaciones a seguir para las mejoras.

4.2. Desarrollo de la Documentación.

Para lograr la implementación del sistema de gestión de calidad se debe desarrollar la documentación que es uno de los aspectos más relevantes del SGC, la cual se convierte en el medio de consenso de los resultados obtenidos, basándose en lo que se debe hacer, lograr y cumplir. (Romero y col., 2010).

El desarrollo de la documentación comienza con la elaboración del manual de calidad en el cual se encuentra descrita la lista maestra que se debe llevar a cabo para la implementación del sistema de gestión de calidad, luego se elaboran los procedimientos técnicos y administrativos los cuales se basan en el manual de calidad y se elaboran los instructivos y formularios pertinentes con la realización del ensayo. Luego, se debe implantar la documentación, la cual debe ser la guía para la realización del ensayo para obtener la acreditación lo que genera una serie de registros de resultados que son el indicativo de que el sistema de gestión de calidad se está llevando a cabo (Figura N° 3).

4.2.1. Elaboración del Manual de Calidad.

El manual de calidad permite establecer la política de la calidad, conocer en detalle la organización, las funciones y responsabilidades del personal y establecer la lista maestra clave para la elaboración de la documentación requerida y establecida por la Norma ISO/IEC 17025:2005.

El manual de calidad debe contener las siguientes secciones:

- Alcance y Campo de Aplicación.
 - Control del manual de la calidad.
 - Cambios del manual de la calidad.
- Información Introductoria.
 - Actividades del laboratorio.
 - Definiciones y terminología.

- Misión y visión del laboratorio.
- Política y objetivos de la calidad.
 - Descripción de la organización.
 - Funciones y responsabilidades.
- Requisitos de Gestión.
 - Organización.
 - Sistema de gestión.
 - Control de documentos.
 - Revisión de los pedidos, ofertas y contratos.
 - Subcontratación de ensayo.
 - Compras de servicios y suministros.
 - Servicio al cliente.
 - Quejas.
 - Control de los trabajos de ensayo no conformes.
 - Mejora.
 - Acciones correctivas.
 - Acciones preventivas.
 - Control de registros.
 - Auditorías internas.
 - Revisiones por la dirección.

- Requisitos Técnicos.
 - Generalidades.
 - Personal.
 - Instalaciones y condiciones ambientales.
 - Métodos de ensayo y validación de métodos.
 - Equipos.
 - Trazabilidad de las mediciones.
 - Muestreo.
 - Manejo de ítems de ensayo.
 - Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo.
 - Informe de los resultados.

En dichas secciones se deben tener los siguientes métodos de evaluación: Concluido y aprobado, En revisión, En elaboración y No elaborado.

4.2.1.1. Elaboración de la Lista Maestra.

La lista maestra de documentos del ensayo debe contener los procedimientos de gestión y los procedimientos técnicos.

- Procedimientos de Gestión.
 - Elaboración y codificación de documentos.
 - Protección de la confidencialidad y derechos de propiedad de los clientes.
 - Revisión por la dirección.

- Control de documentos.
- Revisión de los pedidos, ofertas y contratos.
- Compra de servicios y suministros.
- Recepción y almacenamiento de los reactivos y materiales consumibles.
- Quejas.
- Control de los trabajos de ensayos no conformes.
- Acciones correctivas.
- Acciones preventivas.
- Control de registros.
- Auditorías internas.
- Procedimientos técnicos.
 - Certificación, evaluación técnica y de aptitud del personal del laboratorio.
 - Manipulación, transporte, almacenamiento y preparación de los ítems a ensayar.
 - General de validación de métodos analíticos.
 - Validación/ confirmación del método de ensayo.
 - General de estimación de la incertidumbre.
 - Estimación de la incertidumbre de la medición.
 - Manejo, almacenamiento, transmisión, resguardo y protección de datos.
 - Registro, manipulación, almacenamiento, transporte, uso y mantenimiento de patrones de calibración, materiales de referencia y equipos.

- Calibración de instrumentos, equipos y patrones de referencia del laboratorio.
- Comprobaciones y verificaciones intermedias de los patrones, materiales de referencia y equipos de calibración.
- Manipulación, conservación y disposición final de los ítems de ensayo.
- Método de ensayo.
- Aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos.

4.2.1.2. Elaboración de instructivos y registros.

Los instructivos permiten facilitar el desarrollo del análisis debido a que contienen la información necesaria para realizar el ensayo de manera simplificada, sencilla y fácil de entender.

La generación de los registros o elaboración de registros debe basarse en una cantidad de informes donde se verifique la implementación del sistema de gestión de calidad así como la implementación de los procedimientos de gestión (administrativos) y los procedimientos técnicos. Es la evidencia de que el sistema de gestión de calidad se está implementando así como la verificación de que los ensayos sean conformes y en caso contrario, se deben tomar las medidas necesarias para no comprometer la calidad en el servicio.

4.3. Validación.

Para realizar la validación de un método es muy importante saber ciertos aspectos que se deben tener en cuenta:

- Quién o Quienes llevan a cabo la validación.

El laboratorio puede llevar a cabo la validación pero se tienen ciertas limitaciones tales como: la cantidad de datos, comparación.

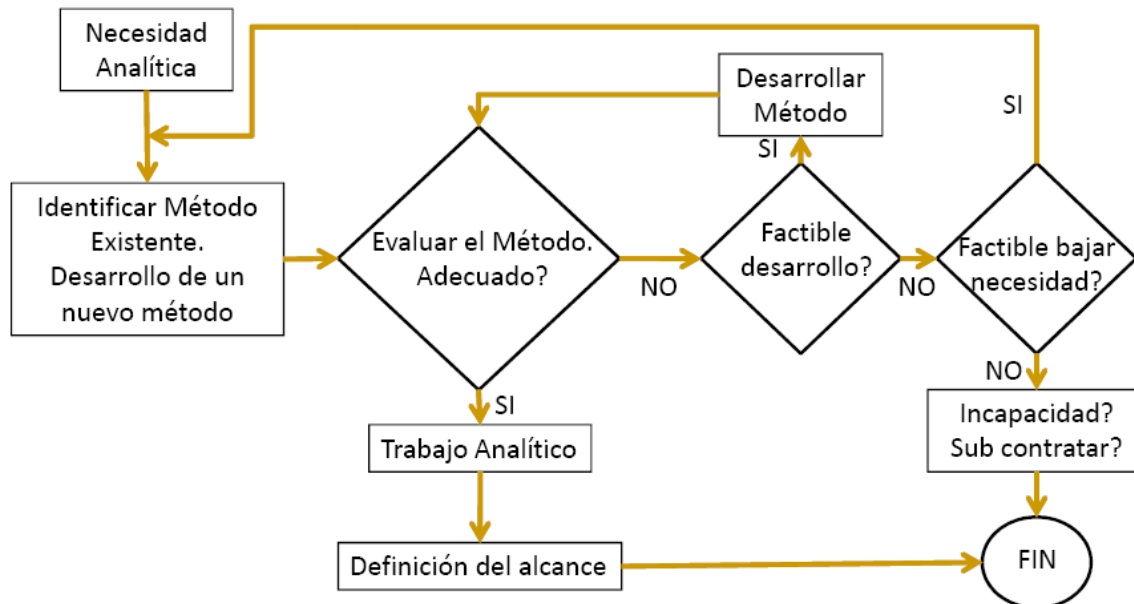


Figura N° 9. Pasos a seguir en una validación.

- Grado de validación requerido.

Varía dependiendo si es un método nuevo se deben evaluar los costos y si es un método normalizado se debe confirmar su aplicación.

- Requisitos analíticos.
- Desarrollo del método.
- Parámetros de desempeño.

Tabla N° 3. Necesidades analíticas y Desempeño para una Validación.

Necesidades analíticas	Desempeño
Respuesta: Cualitativa o Cuantitativa	Confirmación de la identidad, selectividad / especificidad, Límite de Detección, Límite de Cuantificación
Analito: Disperso o Localizado	
Analito presente en más de una forma. Analito extraíble, libre o total	Confirmación de identidad, recuperación

Analitos de interés y niveles probables	Confirmación de identidad, límite de detección, límite de cuantificación, intervalo de trabajo y lineal
Grado de incertidumbre que se permite y como debe expresarse	Recuperación, veracidad, repetibilidad, reproducibilidad
Naturaleza de la matriz	
Interferencia probadas	Selectividad / especificidad
Muestreo, disponibilidad de muestra	
Personal, recursos, tiempo, equipos, reactivos, infraestructura	
Se requiere comparar con otros laboratorios	Robustez, reproducibilidad
Se requiere comparar con especificaciones externas	Reproducibilidad, incertidumbre

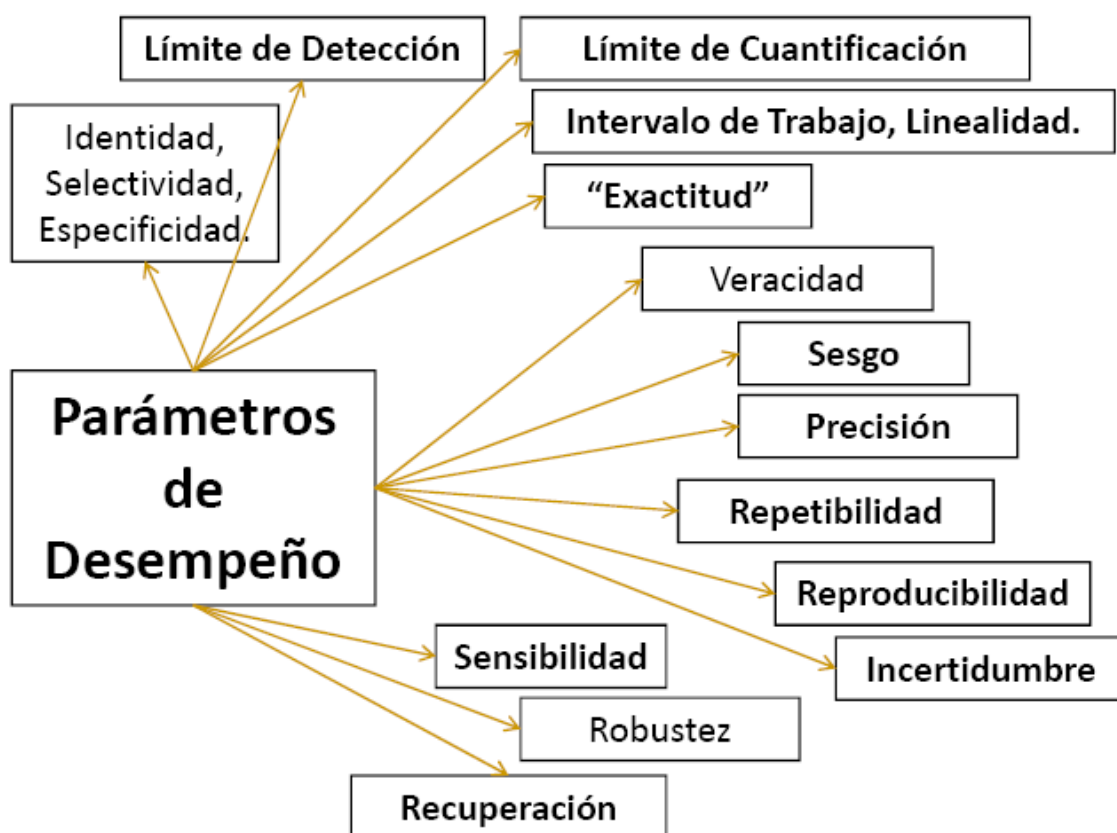


Figura N° 10. Parámetros de desempeño de un ensayo.

La prueba de desempeño es la evaluación periódica del desempeño de laboratorios individuales y grupos de laboratorios que se realiza mediante la distribución de materiales típicos por un organismo de prueba independiente, para que sean analizadas por los participantes sin supervisión.

- Identidad: es la capacidad de demostrar que la señal es motivada a la presencia del analito a cuantificar.
- Selectividad: es la capacidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en presencia de otros componentes en una matriz de muestra, bajo las condiciones de prueba establecidas.
 - Cualitativa: determina hasta que punto otras sustancias interfieren.
 - Cuantitativa: es el coeficiente o factor de respuesta de una sustancia en una matriz.

El factor de respuesta para el análisis de gas natural se halla de la siguiente manera:

$$R = \frac{\% \text{ mol}}{\text{Area}} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 1)$$

Se grafica tomando como eje X al % mol como eje Y el área. Luego se realiza una aproximación lineal. Este cálculo se realiza para cada componente en la muestra y para varias corridas de manera de poder realizar la tabla de datos correspondiente.

- Especificidad: es la capacidad de determinar el analito inequívocamente en presencia de componentes los cuales se espera estén presentes.
- Límite de detección: se expresa como la concentración C_L , o la cantidad q_L , se deriva de la medida más pequeña X_L , que puede detectarse con certeza razonable.

$$X_L = X_{bl} + kS_{bl} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 2)$$

Donde:

- X_L : límite de detección.
- X_{bl} : Media de las mediciones del blanco.

- S_{bl} : Desviación estándar de las mediciones del blanco.
- K : Factor numérico, nivel de confianza deseado.
- Límite de cuantificación: la habilidad para cuantificar se expresa generalmente en términos de la señal o valor (verdadero) del analito que producirá estimaciones con una desviación estándar relativa especificada, comúnmente del 10%.

$$L_Q = k_Q \sigma_Q \quad (\text{Ecuación N}^\circ 3)$$

Donde:

- L_Q : Límite de Cuantificación.
- σ_Q : Desviación estándar en el punto
- k_Q : es el multiplicador cuyo recíproco es igual a la desviación estándar relativa seleccionada y cuantificada. Por omisión de k_Q es 10.

Se consideran los pasos a seguir para la preparación de las muestras, el número de las muestras se preparan para el estudio de repetibilidad y reproducibilidad. Se debe introducir la muestra a la columna cromatográfica, el volumen no debe exceder 0,5 mL a 1 atm, a una temperatura entre 20 a 50 °F; finalmente se prepara una tabla que considera niveles, tiempo y número de repeticiones por nivel, teniendo 3 niveles, 3 tiempos y 3 repeticiones, para un total de 27 muestras para la validación.

A continuación se presenta el esquema de cálculo para el estudio de la Repetibilidad y Reproducibilidad para la Validación del Análisis del Gas Natural:

- 1) Se colocan en la Tabla N° 4 todos los valores del Análisis del Gas Natural mediante Cromatografía de Gases:

Tabla N° 4. Valores del Análisis del Gas Natural mediante Cromatografía de Gases.

Nivel	Día 1	Día 2	Día 3
1	C11	C21	C31
	C12	C22	C32
	C13	C23	C33
2	C11	C21	C31
	C12	C22	C32
	C13	C23	C33
3	C11	C21	C31
	C12	C22	C32
	C13	C23	C33

2) Luego se realiza el cálculo de los promedios de las Mediciones por Niveles de la siguiente manera:

Tabla N° 5. Promedios entre grupos y entre niveles.

Media Diaria	\bar{C}_i	\bar{C}_i	\bar{C}_i
Resultado Media Diaria	$\bar{C}_i = \frac{\sum_{j=1}^{R_e} C_{ij}}{R_e}$	$\bar{C}_i = \frac{\sum_{j=1}^{R_e} C_{ij}}{R_e}$	$\bar{C}_i = \frac{\sum_{j=1}^{R_e} C_{ij}}{R_e}$
Media General	\bar{C}		
Resultado Media general	$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^T \bar{C}_i}{T}$		

Donde:

- R_e : Mediciones en uno o en diferentes niveles (número de términos)
- C_{ij} : i = Tiempo; j =Repetición; valor de medición
- \bar{C}_i : Promedio diario de valores i en un mismo nivel y en un mismo tiempo
- \bar{C} : Promedio general

3) Obtenidas las medidas anteriores, se desarrolla el siguiente esquema de cálculo para determinar las varianzas y las desviaciones estándar correspondientes:

3.1) Cálculo de Varianzas:

$$SDC_B = \sum_{i=1}^5 3(\bar{C}_i - \bar{C})^2$$

(Ecuación N° 4)

Donde:

- SDC_b : Sumas de diferencias cuadráticas entre grupos.

Los datos obtenidos de la Ecuación N° 4 se tabulan como sigue:

$(C_{ij}-C_i)^2$	Cada valor de la celda C_{ij} menos la media diaria
	Construir una tabla con esos valores

Tabla N° 6. Valores de la diferencia media diaria.

	Tiempo 1	Tiempo 2	Tiempo 3
$(C_{ij}-C_i)^2$			

Tabla N° 7. Suma de diferencias cuadráticas.

$\Sigma(C_{ij}-C_i)^2$	Suma de cada una de las columnas de los cuadrados de la tabla anterior		
Resultados de $\Sigma(C_{ij}-C_i)^2$			

$$SDC_w = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^3 (C_{ij} - \bar{C}_i)^2$$

(Ecuación N° 5)

Donde:

- SDC_w : Sumas de diferencias cuadráticas dentro de grupos.

3.2) Diferencias medias cuadráticas:

$$DCM_B = \frac{SDC_B}{4}$$

(Ecuación N° 6)

$$DCM_w = \frac{SDC_w}{6}$$

(Ecuación N° 7)

Donde:

- DCM_B : Diferencia cuadráticas medias entre grupos.
- DCM_w : Diferencia cuadráticas medias dentro de grupos.

3.3) Desviaciones estándar de la Repetibilidad y Reproducibilidad:

$$s_r = \sqrt{DCM_w}$$

(Ecuación N° 8)

$$s_L^2 = \frac{DCM_B - DCM_w}{N^{\circ} \text{repeticiones}}$$

(Ecuación N° 9)

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$$

(Ecuación N° 10)

Donde:

- S_r : Desviación estándar de la repetibilidad.
- S_R : Desviación estándar de la Reproducibilidad.
- S_L : Desviación estándar combinada.

4) Fijando un valor de $K = 2$, para un 95% de confianza tenemos:

$$U_{ob} = K \times R_{ob} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 11)$$

Finalmente, se obtiene el valor de la incertidumbre.

Los valores S_r y S_L , se obtienen como resultado de la desviación de la Repetibilidad y la Reproducibilidad respectivamente, la cual sirve para determinar la exactitud del método de ensayo.

4.4. Incertidumbre de la medición.

La incertidumbre es un proceso de medición y como tal tiene imperfecciones asociadas, producto de que la incertidumbre no se calcula sino que se estima.

Una vez que se identifica el mensurando y el modelo matemático característico de todo ensayo o proceso, se proceden a identificar las fuentes de incertidumbre que afectan los mismos. Éstas provienen de los diversos factores involucrados en la medición, ver Tabla N° 8.

Tabla N° 8. Fuentes de Incertidumbre asociadas a la Medición.

Imperfecciones Asociadas	Tipos de Incertidumbre
<ul style="list-style-type: none"> • El instrumento de medición 	<ul style="list-style-type: none"> • Los resultados de la calibración del instrumento • La repetibilidad de las lecturas • Características del propio instrumento como resolución, deriva, entre otros • Variaciones en las magnitudes de influencia
<ul style="list-style-type: none"> • Inducidas por el operador 	<ul style="list-style-type: none"> • La reproducibilidad de las mediciones por cambio de observadores, instrumentos u otros elementos
<ul style="list-style-type: none"> • Inducidas por el medio ambiente 	<ul style="list-style-type: none"> • Variaciones de las condiciones ambientales
<ul style="list-style-type: none"> • Inducidas por otras magnitudes de influencia 	<ul style="list-style-type: none"> • La incertidumbre del patrón o del material de referencia • La definición del propio mensurando • El modelo particular de la medición

La incertidumbre estándar combinada U_c representa un intervalo centrado en el mejor estimado del mensurando que contiene el valor verdadero con una probabilidad P de 68% aproximadamente, bajo la suposición de que los posibles valores del mensurando siguen una distribución normal.

Generalmente se desea una probabilidad mayor, lo que se obtiene expandiendo el intervalo de incertidumbre por un factor K , llamado factor de cobertura. El resultado se llama incertidumbre expandida U .

$$U = K \times U_c$$

(Ecuación N° 12)

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

En el medio industrial, a menudo se elige el nivel de confianza de manera tal que corresponda a un factor de cobertura como un número entero de desviaciones estándar en una distribución normal. Por ejemplo, en una distribución normal, $K=1$ corresponde a $P=68,27\%$, para un $K=2$ a $P=95\%$.

- Proceso de Estimación de la Incertidumbre:

La estimación de la incertidumbre en un principio es bastante sencilla. Se debe como mínimo ejecutar lo siguiente: tener repetidas observaciones, emplear un instrumento de resolución finita y un instrumento calibrado. A continuación se presentan los pasos a seguir para obtener un estimado de la incertidumbre asociada al proceso de medición:

Definir mensurando: se especifica aquí la variable que es objeto de medición y se incluye la relación del mensurando y las magnitudes de entrada sobre las cuales éste dependa.

Modelo matemático: se identifica aquí la ecuación o modelo respectivo en relación con el mensurando, ésta ecuación será la que define el objeto de medición para estimar incertidumbre y su respectiva validación. Esta ecuación para en análisis de la composición de cada componente en la muestra de gas natural, siendo el más importante el metano, es la siguiente:

$$C = (100Vf) \left(\frac{A}{B} \right) \cdot \left(\frac{P_b}{P_a} \right)$$

(Ecuación N° 13)

Donde:

- A: altura pico del componente en la muestra estándar, mm
- B: Altura pico del componente puro, mm

- Pa: presión a la que la mezcla estándar se corrió, KPa (mmHg)
- Pb: Presión a la que cada componente es corrido, KPa (mmHg)
- Vf: fracción volumétrico del componente puro. Vf = 1000 si el componente de calibración está libre de impurezas.
- C : concentración del componente en la muestra, % mol.

Identificar fuentes de incertidumbre: se listan las posibles fuentes de incertidumbre, éstas incluyen las fuentes que contribuyen a la incertidumbre del mensurando y además puede incluir otras fuentes y las originadas de cualquier suposición tomada.

Repetibilidad: puede emplearse la obtenida durante la verificación del material o considerar el Error Máximo Permitido (EMP o tolerancia), sabiendo que dicho material ya fue verificado y se alcanzan valores por debajo de su EMP se mide con la Ecuación N° 14.

$$u(rep) = \frac{s_r}{\sqrt{n}} \text{ ó } \frac{EMP}{\sqrt{3}} \text{ ó } \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{Re} (Li - \bar{L})^2}{n - 1}}$$

(Ecuación N° 14)

Donde:

- L_i : Medición del instrumento (UI)
- \bar{L} : Promedio de las mediciones del instrumento
- $u(rep)$: Incertidumbre asociada a la repetibilidad
- EMP : Error máximo permitido
- n: cantidad de mediciones.

Resolución del instrumento: parámetro asociado al tipo de distribución, estas pueden ser triangulares, normales o rectangulares. Valor más pequeño que puede mostrar el equipo digital y aparece especificado por el fabricante del mismo. O en su defecto se deduce de los valores mostrados en el visor del equipo.

$$u(\text{res}) = \frac{\text{Res}_{\text{digital}}}{\sqrt{12}} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 15)$$

Donde:

- $u(\text{res})$: Incertidumbre asociada a la resolución del instrumento
- $\text{Res}_{\text{digital}}$: Medición instrumento digital

Calibración del instrumento: se expresa en el certificado, generalmente distribución normal. Calibración del equipo de ensayo (Incertidumbre obtenida en la calibración / verificación de ser el caso). Igualmente puede emplearse el Error Máximo Permitido (EMP o tolerancia), sabiendo que el equipo ya fue verificado.

$$u(\text{cal}) = \frac{U_{\text{cal}}}{2} \text{ ó } \frac{\text{EMP}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 16)$$

Donde:

- $u(\text{cal})$: Incertidumbre asociada a la calibración del instrumento

Deriva: parámetro de medición generalmente a intervalos, de no disponerse de datos históricos puede considerarse como la contribución debida al equipo de ensayo y se asume como máximo valor el Error Máximo Permitido (EMP o tolerancia) de fabricación. Si se dispone de datos históricos, se considera la contribución a la incertidumbre por la deriva y se puede estimar usando como criterio la máxima deriva histórica entre dos certificados de calibración / verificación consecutivos, para el intervalo de trabajo adecuado.

$$u(\text{der}) = \frac{\text{EMP}}{\sqrt{3}} \text{ ó } \frac{|Cal_n - Cal_{n-1}|_{\text{max}}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 17)$$

Donde:

- $u(\text{der})$: es la incertidumbre derivada.

Calcular U_c : Esto se refiere a determinar la incertidumbre combinada, expresada de la siguiente manera:

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{S_r}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{U_{cal}}{2}\right)^2 + \left(\frac{EMP}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{res}{\sqrt{12}}\right)^2} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 18)$$

Elegir el nivel de confianza: generalmente se elige un 95% de confianza.

Determinar el factor de cobertura K: generalmente 2, dependiendo de los grados de libertad.

Calcular $U = K \times u_c$, expandir nos da la cobertura de la incertidumbre combinada asociada a la medición.

- **Reglas Básicas para Estimar la Incertidumbre:**

Para el proceso de la Estimación de la Incertidumbre existen tres reglas básicas a considerar:

Regla Tipo 1: para modelos matemáticos que involucran sólo la adición o sustracción de los parámetros.

$$A = B \pm C \quad (\text{Ecuación N}^\circ 19)$$

Se desarrolla de la siguiente manera:

a. La incertidumbre combinada de A es:

$$U_{c_A} = \sqrt{(B \times U_B)^2 \pm (C \times U_C)^2} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 20)$$

b. Luego se obtienen las derivadas de B y C con respecto a A:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{dB}{dB} \pm \frac{dC}{dB} = \mathbf{1} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 21)$$

Donde:

$$\frac{dC}{dB} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{dB}{dB} = 1$$

$$\frac{dA}{dC} = \frac{dB}{dC} \pm \frac{dC}{dC} = \mathbf{-1} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 22)$$

Donde:

$$\frac{dB}{dC}=0 \text{ y } \frac{dC}{dC} = -1$$

c. Finalmente, se obtiene la Incertidumbre combinada de A:

$$U_{cA} = \sqrt{(U_B)^2 \pm (U_C)^2} \quad \text{(Ecuación N° 23)}$$

Regla Tipo 2: se usa para modelos matemáticos que involucran un producto o un cociente:

$$A = \frac{B}{C} \quad \text{(Ecuación N° 24)}$$

Se desarrolla de la siguiente manera:

a. La Incertidumbre combinada de A es:

$$U_{cA} = A \times \sqrt{\left(\frac{U_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{U_C}{C}\right)^2} \quad \text{(Ecuación N° 25)}$$

Donde: $\left(\frac{U_B}{B}\right)$ y $\left(\frac{U_C}{C}\right)$ son las incertidumbres asociadas a los términos B y C respectivamente.

Para llegar a esta expresión se realiza un paso similar con las derivadas de la regla A.

Ley General: no es más que una generalización de las dos incertidumbres anteriores, se puede usar tanto para modelos matemáticos de la Regla Tipo 1 como de la Regla Tipo 2.

$$A = \frac{B * C}{D} \quad \text{(Ecuación N° 26)}$$

Se desarrolla de la siguiente manera:

a. La incertidumbre combinada de A es:

$$U_{cA} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Z_i \times U_i)^2} \quad \text{(Ecuación N° 27)}$$

b. Se sustituye los términos de la Ecuación N° 26 en la Ecuación N° 27:

$$U_{cA} = \sqrt{(B \times U_B)^2 + (C \times U_C)^2 + (D \times U_D)^2} \quad \text{(Ecuación N° 28)}$$

- c. Luego se realiza un proceso similar a la obtención de las derivadas en el paso b de la Regla A:

$$\frac{dA}{dD} = B \times C \times \left(\frac{1}{D}\right)' = B \times C \times \frac{d1/D}{dD} = -\frac{B \times C}{D^2} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 29)$$

$$\frac{dA}{dC} = \frac{B}{D} \times \left(\frac{dC}{dC}\right)' = \frac{B}{D} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 30)$$

$$\frac{dA}{dB} = \frac{C}{D} \times (A)' = \frac{C}{D} \times \frac{dA}{dA} = \frac{C}{D} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 31)$$

- d. Después de obtener las derivadas, se sustituyen en la Ecuación N° 28, quedando la incertidumbre combinada así:

$$U_{cA} = \sqrt{\left(\frac{C}{D} \times U_B\right)^2 + \left(\frac{B}{D} \times U_C\right)^2 + \left(-\frac{B \times C}{D^2} \times U_D\right)^2} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 32)$$

- Reporte de la Incertidumbre:

Una vez cumplido con el proceso de estimación de la incertidumbre, se procede al reporte de resultados, para la interpretación y visualización de los resultados y apreciar las tendencias y la linealidad de las experimentaciones. Finalmente, la ecuación general para el

reporte del cálculo de la incertidumbre estimada: $\bar{l} \pm U$ (Ecuación N° 33)

Debido a la forma del modelo matemático para el cálculo de la composición en la muestra de gas natural, se debe utilizar la Regla N° 2 o la Ley General para el cálculo de la incertidumbre.

Para lograr la certificación del laboratorio para el análisis del gas natural por cromatografía de gases, se debe realizar un trabajo en equipo que incluye tanto a los técnicos del laboratorio como los jefes encargados para que se cumplan los requerimientos de la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005. Los procedimientos de Validación del Ensayo, Estimación de la Incertidumbre y Desarrollo preliminar del Sistema de Gestión de Calidad

sirven de base para comenzar el proceso de acreditación, el cual debe ser completado para obtener la acreditación ante SENCAMER.

El Trabajo de Grado presentado cubre dichos procedimientos pero para profundizarlos y lograr la acreditación se recomienda:

- 1) Entrenar al personal técnico encargado del ensayo para que se basen en la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 en el desarrollo de sus actividades y orientarlos sobre la importancia que tiene la acreditación y la implementación del Sistema de Gestión de Calidad a nivel competitivo internacionalmente.
- 2) Ambientar el laboratorio bajo las condiciones exigidas en la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 y modificar la infraestructura acorde con lo requerido. Así mismo, instalar equipos modernos, libres de fallas, donde se pueda proceder a realizar los ensayos.
- 3) Realizar múltiples ensayos con diferentes muestras para asegurar la calidad del método y así comparar los resultados obtenidos con otros laboratorios para los mismos ensayos.
- 4) Realizar un Manual de Calidad donde se describan los proveedores de la materia prima, las funciones del personal, la forma específica de llevar los registros de los experimentos, todo esto basado en la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 para lograr el desarrollo del Sistema de Gestión de Calidad así como una posterior acreditación.
- 5) Documentar todos los ensayos realizados y comparar con los resultados obtenidos de otros laboratorios para promover la mejora y el desarrollo de la calidad en todo el proceso.
- 6) Realizar un entrenamiento al personal encargado de desarrollar el ensayo para que se guíen por el método normalizado de la Norma ASTM N° D 1945-03 y, de esa manera, educarlos para que modifiquen su metodología de trabajo de lo regular a lo normalizado para poder obtener la acreditación.

CONCLUSIONES

- En el desarrollo preliminar del Sistema de Gestión de Calidad para el análisis cualitativo y cuantitativo de gas natural mediante la cromatografía de gases según la norma ASTM N° D 1945-03, se demostró que este debe estar soportado en el cumplimiento de los requerimientos de la Norma ISO/IEC 17.025 para la validación y confiabilidad del ensayo.
- Mediante el desarrollo de un Sistema de Gestión de Calidad se garantiza un resultado válido y confiable de la composición del gas natural, lo cual es estratégico para el país debido al alto valor agregado que el mismo representa.
- Para la implementación de un Sistema de Gestión de Calidad se requiere desarrollar la documentación, la cual consiste en la elaboración: del manual de la calidad, los procedimientos técnicos y administrativos, los instructivos y registros. Además, de garantizar la infraestructura del laboratorio y personal capacitado para realización del ensayo seleccionado.
- Para la implementación del Sistema de Gestión de Calidad se requiere la validación y el cálculo de incertidumbre del resultado del ensayo seleccionado, para ello se diseñó un procedimiento para la realización de la validación y para el cálculo de incertidumbre del mismo.

RECOMENDACIONES

- Para la implementación del Sistema de Gestión de Calidad se requiere elaborar la documentación requerida para el ensayo de determinación de composición de gas natural según la norma ASTM N° D 1945-03 y requerida por la Norma ISO/IEC 17.025.
- Para lograr la implementación del Sistema de Gestión de Calidad se deben reparar las fallas que tenga las instalaciones del laboratorio de forma de que sea un sitio apto para realizar el ensayo de determinación de composición de gas natural.
- Se debe entrenar al personal que manipulará las muestras y el equipo que será utilizado para evitar pérdidas del material o contaminación y para evitar daños o fallas las cuales afectan el resultado del ensayo.
- Se debe entrenar al personal para que implementen el método establecido en la norma ASTM N° D 945-03 para el desarrollo del ensayo debido a que este es un requisito de la Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 para la implementación del Sistema de Gestión de Calidad.
- Para la implementación del Sistema de Gestión de Calidad se debe conformar un Comité de Calidad, el cual lo conformarían los Responsables de la Calidad del laboratorio, de la Escuela y de la Facultad, los cuales serían los que implementarían y posteriormente, mantendrían el Sistema de Gestión de Calidad.
- Para la implementación del Sistema de Gestión de Calidad se debe adecuar la infraestructura, para ello se debe: aislar el equipo, acondicionar el ambiente, adecuar las tomas eléctricas, se debe incorporar al personal técnico que realizará el análisis del gas natural a la realización de cursos relacionados con la aplicación del método establecido por la Norma ASTM N° D 1945-03.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Romero T., Mujica A., Rojas E., Gambino F., Kum H., García L. (2009). “Sistema de gestión de calidad de los laboratorios de la facultad de Ingeniería de la Universidad de Venezuela: Metodología de selección de ensayos”. XIII Seminario Latino-iberoamericano de Gestión Tecnológica, ALTEC, Cartagena de Indias-Colombia.
- Alberdi R., Mata A., Rivero R., Romero T., Vásquez Y., Kum H., Trillo L., García L. (2010). “Sistema de gestión de la calidad del laboratorio de análisis y calidad de aguas de la facultad de Ingeniería UCV. Ensayo: Demanda Química de Oxígeno (DQO)”. Jornadas de Investigación de la facultad de Ingeniería JIFI. Caracas-Venezuela.
- Romero T., Kum H., Trillo L., Vásquez Y., Mújica C., Rojas E., Gambino F., García I., García L. (2010). “Sistema de gestión de calidad de los laboratorios de servicios de la facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela (UCV)”. XIV Seminario Latino-iberoamericano de Gestión Tecnológica, ALTEC, Lara-Venezuela.
- Félix L., Gonzalo. (2010). “Diseño del procedimiento para la validación y estimación de la incertidumbre del Ensayo a Compresión de Cilindros de Concreto”. Trabajo Especial de Grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela.
- González O., Sánchez J. (2009).” Análisis de Plantas de Procesos: Etanol y Gas de Síntesis”. Trabajo Especial de Grado. Mención Honorífica. Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela.
- Cuesta, A. (2008). Generalidades de la Norma ISO 17025. Requisitos de Gestión. Recuperado en: www.rlc.fao.org/es/nutricion/codex/rla3014/pdf/presen1.pps.
- Sagrado S., Medina J., Bonet E., Martín Y. (2005). Manual Práctico de la Calidad en los Laboratorios. Enfoque ISO 17025. 2da Edición. Ediciones AENOR.
- Norma ISO/ IEC 17.025: 2005 “Requisitos generales para la competencia de los ensayos y de calibración”.
- Norma ASTM N° D 1945-03 “Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography”.

- <http://www.mujeresdeempresa.com/management/management050702.shtml>
Visitada el 17 de junio de 2010
- <http://r0.unctad.org/infocomm/espagnol/gas/descripc.htm>. *Visitada el 17 de junio de 2010*
- http://www.pucp.edu.pe/innovapucp/portalcms/final/index.php?option=com_content&task=view&id=815&Itemid=581. *Visitada el 17 de junio de 2010*
- <http://www.buenastareas.com/ensayos/Importancia-De-Los-Sistemas-De-Gestion/363725.html>. *Visitada el 17 de junio de 2010*
- http://es.wikipedia.org/wiki/Detector_de_ionizaci%C3%B3n_de_llama *Visitada el 07 de julio de 2010*
- http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/es/Flame_ionization_detector *Visitada el 07 de julio de 2010*