



UNIVERSIDAD PERUANA
CAYETANO HEREDIA

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA
“ALBERTO CAZORLA TALLERI”

**“OPTIMIZACIÓN DE LA VERIFICACIÓN OPERACIONAL EN
CROMATÓGRAFOS DE GASES 456-GC SCION, ANALIZADORES DE
GAS NATURAL: ANÁLISIS COMPARATIVO USANDO ESTÁNDARES
DE DETECTORES (MÉTODO CONVENCIONAL) Y TRES MÉTODOS
DE ANÁLISIS (NUEVA METODOLOGÍA)”**

**TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL PARA OPTAR EL TÍTULO
PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

AUTOR:

YONY JHONATAN GUERREROS IÑIGO

ASESOR:

EDSON EMILIO GARAMBEL VILCA

LIMA-PERÚ

2024

REVISORES:

Prof. Guzmán Lezama, Enrique Godofredo

Prof. Aviles Pavon Martha Kelly

Este trabajo lo dedico a mis padres
que son el apoyo y la fuerza para seguir adelante.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por el soporte en todo el desarrollo de este trabajo.

A mi asesor: Prof. Edson Emilio Garambel Vilca por aceptar asesorarme durante todo el desarrollo de este trabajo.

"OPTIMIZACIÓN DE LA VERIFICACIÓN OPERACIONAL EN CROMATÓGRAFOS DE GASES 456-GC SCION, ANALIZADORES DE GAS NATURAL: ANALISIS COMPARATIVO USANDO ESTÁNDARES DE DETECTORES (METODO CONVENCIONAL) Y TRES MÉTO

INFORME DE ORIGINALIDAD

6%

INDICE DE SIMILITUD

5%

FUENTES DE INTERNET

2%

PUBLICACIONES

%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1

repositorio.upch.edu.pe

Fuente de Internet

2%

2

Fausto Soares Moretti. "Estudo comparativo de modelos matemáticos de permeadores de gases para separação de CO₂ de gás natural.", Universidade de Sao Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA), 2020

Publicación

1%

3

www.coursehero.com

Fuente de Internet

1%

4

researchrepository.wvu.edu

Fuente de Internet

<1%

5

doku.pub

Fuente de Internet

<1%

idoc.pub

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| RESUMEN..... | 1 |
| ABSTRACT..... | 3 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 4 |
| 1.1. Descripción Operacional de un Cromatógrafo de gases..... | 6 |
| 2. MARCO TEÓRICO..... | 8 |
| 2.1. Criterios Generales Cromatografía de Gases..... | 8 |
| 2.2. Criterios de evaluación Cromatógrafo de gases..... | 9 |
| 2.3. Normativas Referenciales de Gas Natural (GPA)..... | 11 |
| 2.3.1. Norma GPA 2261 | 11 |
| 2.3.2. Norma GPA 2286 | 13 |
| 2.4. Verificación Operacional Convencional | 14 |
| 2.4.1. Evaluación de procesos de verificación operacional..... | 15 |
| 2.5. Verificación Operacional Optimizado..... | 15 |
| 2.5.1. Evaluación de procesos de verificación operacional..... | 15 |
| 2.6. Cromatógrafo de Gases 456-GC, Analizador de gas natural..... | 15 |
| 2.6.1. Sistema de inyección | 16 |
| 2.6.2. Sistema de Columnas..... | 17 |
| 2.6.3. Sistema de detectores..... | 18 |
| 2.6.4. Sistema de registro de datos..... | 20 |
| 3. OBJETIVOS | 21 |
| 3.1. Objetivo General | 21 |
| 3.2. Objetivos específicos | 21 |
| 4. METODOLOGÍA..... | 22 |
| 4.1. Operación de variables | 22 |
| 4.1.1. Variable independiente..... | 22 |
| 4.1.2. Variable dependiente | 22 |
| 4.2. Equipos, materiales y muestras | 23 |
| 4.2.1. Equipos | 23 |
| 4.2.2. Materiales | 24 |
| 4.2.3. Muestra | 24 |
| 4.3. Condiciones del equipo 456-GC durante las pruebas de Verificación Operacional..... | 26 |

| | | |
|-------------|---|-----------|
| 4.4. | Procedimiento | 32 |
| 4.4.1. | Preparación del equipo GC..... | 33 |
| 4.4.2. | Evaluación de Repetibilidad | 33 |
| 4.4.3. | Evaluación de Linealidad | 33 |
| 4.5. | Cálculo y Presentación de Resultados y Especificaciones en las Diversas Pruebas de Verificación Operacional..... | 33 |
| 4.5.1. | Cálculo de RSD para la Evaluación de repetibilidad | 34 |
| 4.5.2. | Cálculo de R ² para la Evaluación de Linealidad | 35 |
| 5. | RESULTADOS | 35 |
| 5.1. | Resultados Área, Altura y Tiempo, de los estándares | 35 |
| 5.1.1. | %RSD, Área de pico, altura y Tiempo de Retención | 35 |
| 5.1.2. | Estándar RM-39, RM.41 y RM- 43 de la Nueva Verificación Operacional..... | 39 |
| 5.2. | Cromatogramas de Verificación convencional y nueva verificación operacional..... | 47 |
| 5.2.1. | Cromatogramas Verificación Operacional convencional FID y TCD | 47 |
| 5.2.2. | Cromatogramas Nueva Verificación..... | 49 |
| 5.3. | Curvas de Calibración de la nueva Verificación Operacional..... | 53 |
| 5.3.1. | Curva de Calibración RM-39 Método GPA 2261..... | 53 |
| 5.3.2. | Curva de Calibración RM-41 Método GPA 2286..... | 57 |
| 5.3.3. | Curva de Calibración RM-43 Método Etano | 64 |
| 5.4. | Validación de Resultados de cada Método aplicado a la nueva Verificación Operacional..... | 66 |
| 6. | DISCUSIÓN | 68 |
| 7. | CONCLUSIONES | 73 |
| 8. | RECOMENDACIONES | 75 |
| 9. | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 76 |
| 10. | ANEXO | 77 |

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

| | |
|----------------|-----------------------------------|
| RM | Muestra de referencia |
| GC | Cromatógrafo de gases |
| VO | Verificación Operacional |
| FID | Detector de Ionización de Llama |
| TCD | Detector de Conductividad Térmica |
| Std Dev | Desviación estándar |
| Rsd % | % Desviación estándar relativo |
| R ² | Coficiente de determinación |

RESUMEN

Durante la verificación operacional del cromatógrafo de gases, los clientes suelen cuestionar si una simple verificación de estándares para los detectores puede garantizar un rendimiento adecuado del cromatógrafo durante sus análisis. No obstante, la verificación operacional de un cromatógrafo de gases involucra una serie de criterios en cromatografía y criterios para la evaluación adecuada de un sistema cromatográfico. Esto incluye el manejo correcto del cromatógrafo de gases, así como manejo del software de control. Por ello, se busca optimizar este proceso de verificación operacional en el cromatógrafo de gases Analizadores.

En la empresa Analytical, especializada en servicios de soporte analítico y técnico para equipos de laboratorio, me desempeñé como responsable del área de cromatógrafos de gases. Durante la verificación operacional, nuestro principal objetivo es garantizar que el equipo responda de manera óptima en los análisis subsiguientes. No obstante, la efectividad de la verificación tradicional depende en gran medida de los detectores utilizados, lo que determina el tipo de estándar a emplear.

Como parte de las mejoras propuestas en Analytical, se plantea una modificación en el procedimiento de verificación operacional del cromatógrafo de gases, en particular para los analizadores. Esta modificación implica utilizar el estándar específico del cliente durante la verificación, lo que aseguraría con mayor precisión que el equipo responde de manera adecuada a las demandas de análisis del cliente. Este cambio en el proceso de verificación se ha evaluado en función de su factibilidad, conveniencia y viabilidad para el cliente, además que se cuenta con lo necesario para realizarla y replicarla. Desde la perspectiva del cliente, esta propuesta supondría un ahorro económico, ya que no sería

necesario adquirir un estándar adicional, sino que se utilizaría el mismo estándar empleado en sus análisis regulares.

Palabras claves: Cromatógrafo de gases, verificación operacional, análisis de hidrocarburos, industria gas natural, cromatógrafo de gases 456-GC Scion.

ABSTRACT

During the operational verification of a gas chromatograph, customers often question whether a simple standards verification for the detectors can ensure proper chromatograph performance during their analyses. However, the operational verification of a gas chromatograph involves a series of criteria in chromatography and criteria for the proper evaluation of a chromatographic system. This includes the correct handling of the gas chromatograph as well as the control software. Therefore, the goal is to optimize this operational verification process in gas chromatograph analyzers.

At Analytical, a company specializing in analytical and technical support services for laboratory equipment, I work as the head of the gas chromatograph department. During operational verification, our main goal is to ensure the equipment responds optimally in subsequent analyses. However, the effectiveness of traditional verification depends largely on the detectors used, which determines the type of standard to employ.

As part of proposed improvements at Analytical, we suggest a modification in the operational verification procedure of the gas chromatograph, specifically for analyzers. This modification involves using the client's specific standard during verification, which would more accurately ensure the equipment responds appropriately to the client's analytical demands. This change in the verification process has been evaluated in terms of its feasibility, convenience, and viability for the client, and we have everything necessary to perform and replicate it. From the client's perspective, this proposal would result in cost savings as they would not need to purchase an additional standard; instead, they would use the same standard employed in their regular analyses.

Keywords: Gas chromatograph, operational verification, hydrocarbon analysis, natural gas industry, 456-GC Scion gas chromatograph.

1. INTRODUCCIÓN

La Cromatografía es una técnica que implica separar los analitos de una muestra en dos fases distintas: una fase estacionaria con una gran superficie y otra fase, un gas, que fluye a través de esa superficie. La muestra es convertida en vapor y transportada por la fase gaseosa (el gas portador) a través de la columna. En la fase líquida estacionaria, los elementos de la muestra se separan según sus solubilidades a esa temperatura específica. Los componentes, conocidos como solutos o analitos, se segregan entre sí, según sus presiones de vapor y afinidad por la fase estacionaria. (1)

La cromatografía de gases ha demostrado ser principal técnica de separación y análisis de compuestos volátiles. Los cromatógrafos de gases son instrumentos analíticos más utilizados en el mundo por su capacidad de proporcionar alta eficiencia y resolución. (1), (2) Por ejemplo, los detectores FID (detectores de ionización de llama) pueden cuantificar 50ppb de compuestos orgánicos con una desviación estándar relativa (%RSD) aproximadamente 5%. (1)

En las industrias de gas natural, buscan determinar los componentes y la concentración de sus productos, para ello requieren un equipo especializado para dichos análisis y gracias a la cromatografía de gases, los equipos de análisis de gas natural, representados en la Figura 1, están específicamente diseñados para evaluar muestras de gas natural GLP. Este proceso generalmente implica la medición individual de nitrógeno, dióxido de carbono y los hidrocarburos desde C1 hasta C5 sin embargo, los hidrocarburos a partir de C6 se combinan y se miden conjuntamente como un solo componente, representado por el pico (C6+). (3)

Figura 1. Cromatógrafo de Gases 456-GC Scion, Analizador de gas natural



Fuente: Scion Instruments

La validación de que un equipo está en condiciones de operar adecuadamente, se establece mediante lo que se denomina verificación operacional. Este proceso implica llevar a cabo una serie de pruebas para asegurar que el equipo funcione correctamente de acuerdo con las especificaciones del Fabricante. Este proceso consiste en usar una columna de verificación (15m x 0.25um x 0.25mm) y una muestra de estándar de detector.

Hasta el cierre del año 2021, la empresa Analytical S.A.C llevaba a cabo la verificación operacional en sus equipos Sion Instruments modelos 456-GC haciendo uso de una columna de pruebas y de los estándares de detector, sin embargo, por ser un análisis simple para los cromatógrafos de gases, en específico para los analizadores de gas natural generó que la empresa opte por proceso de verificación operacional, siendo la mejor alternativa realizar el proceso de verificación operacional con los métodos de análisis desarrollados para el análisis de muestra de gas natural.

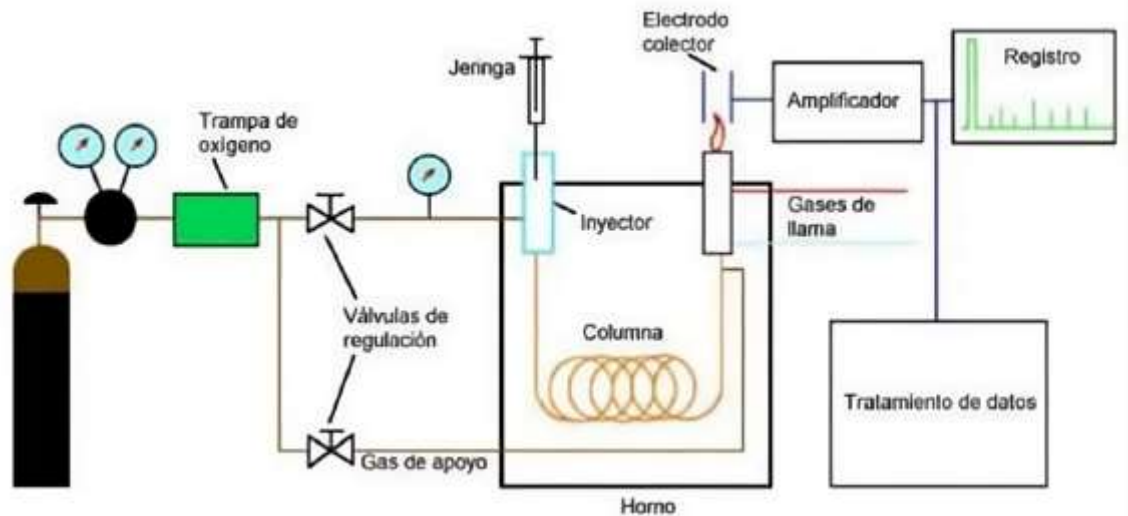
El propósito de este trabajo es comparar el nuevo proceso de verificación operacional mediante el uso de los métodos desarrollados en Analizador de gas natural 456-GC y la verificación operacional convencional de detectores. Dicho proceso de calificación implica: Preparar el equipo (asegurar la estabilidad de la línea base) y calcular el porcentaje desviación estándar relativa (%RSD) en área, altura y tiempo de retención durante la prueba de repetibilidad utilizando estándares de gas natural. Además, se llevará a cabo la determinación del coeficiente de correlación (R^2) en la prueba de linealidad utilizando los mismos estándares de gas natural. Finalmente comparar los resultados obtenidos y establecer el mejor proceso de verificación operacional.

La implementación de este proceso generara una satisfacción al cliente ya que implica sus métodos de análisis funcionan correctamente en el Analizador de gas natural. Además, que no generar un gasto adicional en la adquisición de otros estándares de los que usualmente usan durante sus análisis.

1.1. Descripción Operacional de un Cromatógrafo de gases

Un sistema de cromatografía de gases se compone de seis componentes principales: controladores de flujo y suministro de gas, inyector, detector, horno, columna y un sistema de datos. (2)

Figura 2 . Diagrama de flujo gas Carrier y muestra



Fuente: Instituto de Química UNIIQUIM

Como se muestra en la Figura 2, al encender el equipo realizara el autodiagnóstico donde revisara que el flujo pase por todo el sistema, encendiendo horno, detectores y puerto de inyección. Detector FID requiere de 2 gases para la combustión de la llama oxígeno e hidrogeno. Detector TCD solo requiere de Helio. Puerto de inyección y columna, requieren del gas inerte el cual puede ser nitrógeno o helio, depende de la metodología a seguir. Después que el cromatógrafo se ponga en un estado listo (indicado por luz verde). Se procede a pasar blancos e inyectar las muestras. El recorrido que toma la muestra es el siguiente: ingresa por el puerto de inyección donde la muestra se atomiza y dependiendo el Split la muestra es dividida, ingresando una fracción de ella a la columna donde de acuerdo a la rampa de temperatura los componentes en la muestra van separándose de acuerdo a su volatilidad. Al llegar los componentes al detector FID son ionizados (diferencia de potenciales) y en el detector TCD sometidos a temperatura dando una diferencia de temperaturas en los electrodos (convertidas en diferencia de potenciales) ambas señales registradas como μV e interpretadas por el software de control.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Criterios Generales Cromatografía de Gases

La cromatografía es una técnica de separación utilizada para separar componentes de una mezcla basándose en sus diferencias de interacción con una fase estacionaria y una fase móvil (4)(5).

- **Fase Estacionaria:** Es el material sólido o líquido que permanece fijo en el sistema cromatográfico. Donde se lleva a cabo la interacción con los componentes de la mezcla. Su elección depende del tipo de cromatografía.
- **Fase Móvil:** Es el fluido que transporta la mezcla a través del sistema cromatográfico. Puede ser un líquido o un gas, dependiendo del tipo de cromatografía.
- **Interacción Diferencial:** Los componentes de la mezcla interactúan de forma diferente con la fase estacionaria, lo que permite su separación. La intensidad de la interacción varía según las propiedades químicas y físicas de los componentes y de la fase estacionaria.
- **Tiempo de Retención:** Es el tiempo que tarda un componente en pasar a través del sistema cromatográfico. Es un criterio importante para identificar y separar los componentes.
- **Factor de Separación:** Es una medida de la capacidad del sistema para separar dos componentes específicos. Se calcula dividiendo el tiempo de retención de un componente por el tiempo de retención de otro.
- **Eficiencia del Sistema:** Se mide en términos de platos teóricos, que indican cuán bien se separan los componentes. Cuantos más platos teóricos tenga un sistema, mayor será su eficiencia.

- **Selectividad:** La capacidad del sistema cromatográfico para discriminar entre diferentes componentes de una mezcla.
- **Sensibilidad:** La capacidad del sistema para detectar pequeñas cantidades de un componente específico.
- **Reproducibilidad:** La capacidad del sistema para producir resultados consistentes cuando se repiten los análisis bajo las mismas condiciones.

2.2. Criterios de evaluación Cromatógrafo de gases

Los criterios de evaluación de un cromatógrafo de gases son diversos y se centran en evaluar su rendimiento, precisión y eficacia en la separación de componentes de una mezcla. Aquí tienes algunos de los criterios clave para evaluar un cromatógrafo de gases (4)(5):

- **Resolución:** La capacidad de separar dos picos cercanos en el cromatograma. Se calcula dividiendo la diferencia de tiempos de retención de los picos por el promedio de sus anchos de banda.
- **Tiempo de Retención:** El tiempo que tarda un componente en salir de la columna y llegar al detector. Se utiliza para identificar los componentes de una mezcla.
- **Factor de Retención (k')** Mide la capacidad de retención de la fase estacionaria. Se calcula como la diferencia entre el tiempo de retención de un componente y el tiempo muerto, dividido por el tiempo muerto.
- **Eficiencia de la Columna:** Medida en términos de platos teóricos, como discutimos anteriormente. Indica cuán bien separa la columna los componentes de una mezcla.

- **Selectividad:** Mide la capacidad de la columna para discriminar entre dos solutos diferentes. Se calcula como la relación entre los factores de retención de dos solutos.
- **Sensibilidad:** La capacidad del detector para medir bajas concentraciones de un soluto. Depende de la respuesta del detector y del ruido de fondo.
- **Linealidad:** Indica cómo de lineal es la respuesta del detector a diferentes concentraciones de un soluto. Un detector lineal facilita el análisis cuantitativo.
- **Reproducibilidad:** Se refiere a la consistencia de los resultados cuando se repiten los análisis bajo las mismas condiciones.
- **Velocidad de Análisis:** El tiempo que tarda en completarse un análisis cromatográfico. Esto puede variar según la longitud y el diámetro de la columna, y el flujo de la fase móvil.
- **Estabilidad del Sistema:** Se refiere a la capacidad del sistema para mantener un rendimiento constante a lo largo del tiempo y de varios análisis.
- **Crosstalk (Interferencia Cruzada):** La influencia de un componente sobre otro durante el análisis, lo que puede afectar la calidad de la separación.

Estos criterios son importantes para evaluar la calidad y el rendimiento de un cromatógrafo de gases y deben ser considerados al seleccionar o utilizar un sistema para diferentes aplicaciones analíticas.

2.3. Normativas Referenciales de Gas Natural (GPA)

La Gas Processors Association (GPA), ahora conocida como la Gas and Midstream Association (GPA Midstream), ha desarrollado varias normas importantes que son ampliamente utilizadas en la industria del gas natural y los líquidos de gas natural. Estas normas cubren una variedad de aspectos relacionados con el análisis, la manipulación y el procesamiento del gas natural. Aquí hay algunas normas importantes de la GPA (6)(7):

2.3.1. Norma GPA 2261

La norma GPA 2261, titulada "Método de Cromatografía de Gases para el Análisis Composicional de Gas Natural y Otros Gases de Hidrocarburos". La norma GPA 2261 proporciona un método estandarizado para la determinación de la composición de gas natural y otros gases de hidrocarburos mediante cromatografía de gases. Esta norma es ampliamente utilizada en la industria del gas natural y del petróleo para asegurar la precisión y consistencia en los análisis de gas natural (6).

Alcance de la Norma:

➤ Método de Análisis:

- Establece el procedimiento de análisis utilizando cromatografía de gases para determinar la composición de los componentes principales y traza de gas natural y otros gases de hidrocarburos.
- El método está diseñado para ser utilizado con una variedad de tipos de gas natural, incluidos gases húmedos y secos, así como otros gases de hidrocarburos.

- **Componentes Analizados:**
 - Incluye el análisis de una amplia gama de hidrocarburos, desde metano hasta hidrocarburos más pesados como el heptano y el octano.
 - Además de los hidrocarburos, también puede incluir análisis de otros componentes como nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.
- **Procedimientos de Calibración:**
 - Describe los procedimientos para calibrar el cromatógrafo de gases, incluidos los estándares de referencia y los métodos de calibración.
- **Cálculos y Correcciones:**
 - Incluye fórmulas y cálculos para corregir y ajustar los resultados de los análisis, como correcciones de línea de base y otros ajustes.
- **Requisitos de Precisión:**
 - Define los requisitos de precisión y exactitud del método, incluyendo límites de detección y criterios para evaluar la calidad de los resultados.
- **Aplicaciones:**
 - El método es aplicable a diversas aplicaciones industriales, incluyendo la producción, procesamiento y transporte de gas natural, así como para el cumplimiento de regulaciones y acuerdos comerciales.

La norma GPA 2261 es una referencia clave para el análisis composicional de gas natural mediante cromatografía de gases y establece procedimientos estandarizados para asegurar la calidad y precisión de los análisis (6).

2.3.2. Norma GPA 2286

La norma GPA 2286, titulada "Método de Cromatografía de Gases para la Determinación de Hidrocarburos y Contenidos de Nitrógeno/Oxígeno en Mezclas de Gas Natural y Otros Gases", es una norma de la Gas Processors Association (GPA), ahora conocida como Gas and Midstream Association (GPA Midstream). La norma GPA 2286 establece un método para determinar la composición de hidrocarburos, nitrógeno y oxígeno en mezclas de gas natural y otros gases mediante cromatografía de gases. Esta norma es ampliamente utilizada en la industria para garantizar la precisión y consistencia en los análisis de gas natural (7).

Alcance de la Norma:

➤ Método de Análisis:

- Proporciona un procedimiento estandarizado para analizar los componentes de las mezclas de gas natural y otros gases de hidrocarburos.
- Se enfoca en la determinación de hidrocarburos y contenido de nitrógeno y oxígeno.

➤ Componentes Analizados:

- Cubre una amplia gama de hidrocarburos, desde metano hasta hidrocarburos más pesados, y otros componentes como nitrógeno y oxígeno.

➤ Procedimientos de Calibración:

- Define los estándares de calibración y métodos de calibración para asegurar la precisión de los análisis.

➤ Cálculos y Correcciones:

- Incluye fórmulas y cálculos para ajustar los resultados de los análisis y realizar correcciones necesarias.

➤ **Requisitos de Precisión:**

- Establece los requisitos de precisión, exactitud y límites de detección para el análisis.

➤ **Aplicaciones:**

- La norma es aplicable a diversas aplicaciones en la industria del gas natural, desde la producción y procesamiento hasta el transporte y almacenamiento.

GPA 2286 es una norma crucial para la industria del gas natural y del petróleo, ya que establece procedimientos detallados para la determinación precisa de la composición de las mezclas de gas natural (7).

2.4. Verificación Operacional Convencional

La verificación operacional (VO) de los equipos 456-GC de Scion Instruments implica la realización de una prueba de repetibilidad. Esta prueba tiene como objetivo evaluar y comparar los resultados con las especificaciones proporcionadas por el fabricante Scion Instruments. Según las indicaciones del fabricante, la verificación operacional utiliza una columna de pruebas de 15 metros de longitud. (Figura 3). Este proceso va acompañado de un mantenimiento preventivo (MP) que conlleva cambiar piezas por desgaste de las mismas.(8)(9)

Figura 3. Columna de verificación



Fuente: Scion Instruments

2.4.1. Evaluación de procesos de verificación operacional

La prueba de repetibilidad: Se lleva a cabo para verificar la precisión del puerto de inyección y del controlador electrónico. Consiste en realizar 5 inyecciones del estándar del detector con el fin de evaluar su desempeño.

2.5. Verificación Operacional Optimizado

La verificación operacional (VO) propuesta para el Analizador 456-GC Scion Instruments involucra el uso de 3 métodos de análisis desarrollados en el analizador 456-GC. Se realizan las pruebas de repetibilidad en área, altura y tiempo de retención; prueba de linealidad R^2 y validación de resultados.

2.5.1. Evaluación de procesos de verificación operacional

- La prueba de repetibilidad: Se lleva a cabo para comprobar la precisión tanto del puerto de inyección como del controlador electrónico. Esto se logra realizando 5 inyecciones consecutivas de los estándares de gas natural, evaluando así su rendimiento y consistencia.
- Prueba de linealidad: Se ejecuta con un solo nivel y con tres datas consecutivas, con el fin de calibrar los tres métodos. Garantizando y corroborando que el procedimiento de verificación operativa se ha llevado a cabo de manera exitosa.
- Validación: Este proceso se realiza posterior a la calibración de los tres métodos. Se reprocesa una data usada en la repetibilidad y se evalúa que los valores obtenidos estén dentro de los rangos permitidos, indicados en el certificado de los estándares de gas natural.

2.6. Cromatógrafo de Gases 456-GC, Analizador de gas natural

En la Figura 4 se presenta un ejemplo visual del analizador de gas natural 456-GC: puerto de inyección, horno de columna, detectores y válvulas. Este sistema

opera con tres columnas cromatográficas dispuestas en serie. Posteriormente, la Figura 3 ilustra la trayectoria del gas portador y el sistema GC.(10)

Figura 4. Modelo 456-GC Analizador de gas natural



Fuente: Scion Instruments.

2.6.1. Sistema de inyección

El sistema incluye el puerto de inyección, representado en la Figura 5, y un controlador de flujo electrónico (EFC). El EFC se encarga de controlar el flujo del gas Carrier y también la fracción de muestra ingresa a la columna para el análisis (Split). Además, controla la temperatura mediante sensores, permitiendo inyectar la muestra a determinada temperatura. (11)

Figura 5. Puerto de Inyección Split/splitless 11774

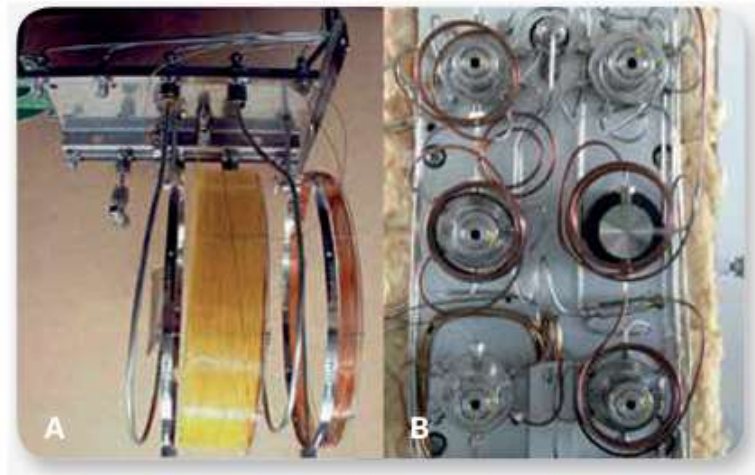


Fuente: Scion Instruments.

2.6.2. Sistema de Columnas

Este sistema también denominado horno de columna, es donde se mantiene la temperatura programada para el acondicionamiento térmico. El principio fundamental con la temperatura programa (rampa de temperatura) es poder separar adecuadamente los picos de análisis, la volatilidad de los compuestos y temperatura están relacionados directamente proporcional donde los compuestos más volátiles se moverán más rápido al aumentar la temperatura permitiendo una separación. Dentro del horno de encuentra las conexiones para conectar la columna al puerto de inyección y detectores. En analizadores de gas natural, el horno presenta un juego de columnas en serie para cada detector, detector FID una columna capilar y detector TCD una columna empacada (Figura 6). (11)(12)

Figura 6. Juego de columnas en el horno de columna y válvula de muestreo



Fuente: Scion Instruments.

2.6.3. Sistema de detectores

El sistema de detección se define por la presencia del detector de ionización de llama FID (Figura 7) y el detector termo conductor TCD (Figura 8).

El principio básico de un detector FID, consiste en la combustión de compuestos orgánicos y la detección de la corriente eléctrica generada durante este proceso. Combustión ocurre en el detector FID, los compuestos separados por la columna se introducen en la llama. La ionización ocurre durante la combustión, los compuestos orgánicos se descomponen en iones y electrones. Por diferencia de potenciales entre los electrodos resulta en una corriente eléctrica (μV), luego es registrada y interpretada por el software de control.

Figura 7. Detector de Ionización de Flama (FID)



Fuente: Scion Instruments.

El principio básico de un detector TCD, consta de dos filamentos, uno de referencia y otro donde pasa la muestra (filamentos incrustados en un material no conductor). Al pasar la muestra por el filamento de detección, afecta la conductividad térmica de ese filamento. La variación de la conductividad en ambos filamentos crea un desequilibrio térmico (diferencia de temperatura entre ambos filamentos), luego esta diferencia es traducida en diferencias de resistencia eléctrica, se registra y es interpretada por el software de control.

Figura 8. Detector Termo conductor (TCD)



Fuente: Scion Instruments.

2.6.4. Sistema de registro de datos

Es el software que toma control del equipo Analizador 456-GC Scion Instruments y uno de los más conocidos Software CompassCDS, siendo los detectores los que adquieren la información eléctrica (μV) y la traducen en señal la cual se manifiesta en señal de respuesta. (12)

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

- Comparar un nuevo proceso de verificación operacional para un Analizador de gas natural 456-GC Scion respectivamente con la verificación actual, considerando posibles mejoras en la precisión, eficiencia y fiabilidad realizado en la empresa Analytical S.A.

3.2 Objetivos específicos

- A. Comparar la repetibilidad, tiempo de retención y área de pico, en cinco inyecciones consecutivas con la metodología verificación convencional y la nueva metodología de verificación.
- B. Comparar por cromatogramas la nueva verificación operacional con la verificación operacional convencional en un analizador de gas natural 456-GC Scion
- C. Describir la calibración de la nueva metodología de verificación con respecto al estándar de gas natural.

4. METODOLOGÍA

4.1. Operación de variables

Se presenta la siguiente Tabla 1 que detalla las variables independientes, así como otra Tabla 2 que contiene las variables dependientes utilizadas en el proceso de Verificación Operacional (Anexo Tabla 38).

4.1.1. Variable independiente

Durante el proceso de verificación operacional, las variables independientes incluyen la concentración de los estándares de gas natural en la prueba de linealidad y el tiempo de análisis de cada prueba, tal como se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las variables independientes

| Variable | Definición /Unidades | Tipo y Escala |
|----------------------|---|-----------------------|
| Concentración | Concentración de estándares de gas natural para la prueba de linealidad. (%mol/mol) | Cuantitativa discreta |
| Tiempo | Tiempo transcurrido de cada prueba ejecutada. Minutos (tiempo) | Cuantitativa continua |

Fuente: Autoría Propia

4.1.2. Variable dependiente

En la Tabla 2 se presentan las variables dependientes empleadas en el proceso de verificación operacional.

Tabla 2. Características de las variables independientes

| Variable | Definición /Unidades | Tipo y Escala |
|--------------------------------|---|-----------------------|
| R2 | Coefficiente de correlación lineal entre el área del pico y la concentración de los estándares en prueba de linealidad | Cuantitativa continua |
| RSD Área y alturas | Desviación estándar relativa de áreas y alturas en prueba de repetibilidad. | Cuantitativa continua |
| RSD Tiempo de retención | Precisión de los picos en relación al tiempo de retención. Tiempo (min) | Cuantitativa continua |
| Validación | Comparativa de resultado de análisis con el certificado del estándar gas natural, posterior a la calibración del método. (%mol/mol) | Cuantitativa continua |

Fuente: Autoría Propia

4.2. Equipos, materiales y muestras

4.2.1. Equipos

A continuación se describirá los equipos usados y la función que desempeñan en el proceso de verificación Operacional Tabla 3.

Tabla 3. Equipos usados en el proceso de verificación Operacional (VO)

| Equipo | Función |
|--------------------------------------|--|
| Cromatógrafo de Gases 456-GC | Analizar las pruebas del proceso VO |
| Flujómetro Alicat Serie M | Verificar el correcto flujo durante las pruebas VO |
| Multímetro Fluke 87V | Verificar la estabilidad eléctrica antes de las pruebas VO |

Fuente: Autoría Propia

4.2.2. Materiales

La Tabla 4 detalla los materiales empleados en la verificación operacional convencional de detectores.

Tabla 4. Materiales para la verificación operacional convencional

| Material | Descripción |
|--------------------------|---|
| Columna de Prueba | 15m x 0.25um x0.25mm Polidimetilsiloxano (PDMS) Fase |

Fuente: Autoría Propia

4.2.3. Muestra

A continuación, Tabla 5 se muestra los estándares de detectores y en la tabla de muestran estándares de gas natural.

La Tabla 5 muestra los componentes y concentración de los componentes presentes en el estándar FID y TCD, utilizados para la verificación operacional convencional.

Tabla 5. Estándar de detectores FID y TCD

| Estándares | Concentraciones | Proveedor |
|-----------------------|---------------------|-------------------|
| Estándar FID | | Absolute Standars |
| 1. Tetradecano | 1. C14 = 30ug/ul | |
| 2. Pentadecano | 2. C15 =30ug/ul | |
| 3. Hexadecano | 3. C16 =30ug/ul | |
| Estándar TCD | | |
| 1. Tetradecano | 1. C14 = 0.003ug/ul | |
| 2. Pentadecano | 2. C15 =0.003ug/ul | |
| 3. Hexadecano | 3. C16 =0.003ug/ul | |

Fuente: Certificado del Estándar

La Tabla 6, 7 y 8 muestran los estándares de referencia, también conocidos como muestras de referencia (RM). RM-41 para el método GPA 2286, RM-39 GPA 2261 y RM-43 Metano.

| Componente | Valor Certificado (%mol) | Incertidumbre Analítica (\pm) | Mínimo %mol | Máximo %mol |
|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|
| Nitrógeno | 1.14540 | 0.0017 | 1.1437000 | 1.1471000 |
| Dióxido De Carbono | 0.23871 | 0.00038 | 0.2383300 | 0.2390900 |
| Metano | 89.617 | 0.011 | 89.606000 | 89.628000 |
| Etano | 8.89300 | 0.011 | 8.8820000 | 8.9040000 |
| Propano | 0.08009 | 0.00019 | 0.0799000 | 0.0802800 |
| Iso-Butano | 0.01000 | 0.00012 | 0.0098800 | 0.0101200 |
| n-Butano | 0.00990 | 0.00012 | 0.0097800 | 0.0100200 |
| Iso-Pentano | 0.002015 | 0.000055 | 0.0019600 | 0.0020700 |
| n-Pentano | 0.002016 | 0.000055 | 0.0019610 | 0.0020710 |
| n-Hexano | 0.001990 | 0.000060 | 0.0019300 | 0.0020500 |

Fuente: Certificado del Estándar

| Componente | Valor Certificado (%mol) | Incertidumbre Analítica (\pm) | Mínimo %mol | Máximo %mol |
|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|
| Nitrógeno | 0.73280 | 0.00230 | 0.73050 | 0.73510 |
| Dióxido De Carbono | 0.23994 | 0.00080 | 0.23914 | 0.24074 |
| Metano | 88.97300 | 0.02100 | 88.95200 | 88.99400 |
| Etano | 9.92900 | 0.02500 | 9.90400 | 9.95400 |
| Propano | 0.08829 | 0.00029 | 0.08800 | 0.08858 |
| Iso-Butano | 0.01009 | 0.00045 | 0.00964 | 0.01054 |
| n-Butano | 0.01013 | 0.00045 | 0.00968 | 0.01058 |
| Iso-Pentano | 0.00505 | 0.00013 | 0.00492 | 0.00518 |
| n-Pentano | 0.00503 | 0.00013 | 0.00490 | 0.00516 |
| n-Hexano | 0.00101 | 0.00011 | 0.00090 | 0.00112 |
| Benceno | 0.00100 | 0.00006 | 0.00094 | 0.00106 |
| n-Heptano | 0.00100 | 0.00006 | 0.00094 | 0.00106 |
| Tolueno | 0.00100 | 0.00006 | 0.00094 | 0.00106 |
| n-Octano | 0.00099 | 0.00006 | 0.00093 | 0.00105 |
| n-Nonano | 0.00100 | 0.00006 | 0.00094 | 0.00106 |
| n-Decano | 0.00099 | 0.00006 | 0.00093 | 0.00105 |

Fuente: Certificado del Estándar

| Componente | Valor Certificado (%mol) | Incertidumbre Analítica (\pm) | Mínimo %mol | Máximo %mol |
|------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|
| Nitrógeno | 0.11060 | 0.00170 | 0.108900 | 0.112300 |
| Metano | 1.00500 | 0.00740 | 0.997600 | 1.012400 |
| Etano | 97.98900 | 0.01700 | 97.97200 | 98.00600 |
| Propano | 0.85440 | 0.00500 | 0.849400 | 0.859400 |
| Iso-Butano | 0.01994 | 0.00051 | 0.019430 | 0.020450 |
| n-Butano | 0.02105 | 0.00051 | 0.020540 | 0.021560 |

Fuente: Certificado del Estándar

4.3. Condiciones del equipo 456-GC durante las pruebas de Verificación Operacional

En la tabla 9 y tabla 10, se muestran los parámetros de configuración para las pruebas de repetibilidad en la verificación convencional. (9)

Tabla 9. Parámetros para la verificación Operación Convencional en detector FID

| | | |
|---------------------------------|--------------------------|--|
| Columna | Columna | Columna de Prueba Capilar: 15m x 0.25mm Film:0.25um |
| Muestra | Muestra | Estándar FID 30 ng/μL C ₁₄ , C ₁₅ y C ₁₆ , en iso-octano |
| | Volumen de Inyección | 1μL |
| Condiciones de Operación | Temperatura FID | 300°C |
| | Temperatura Inyector | 220°C |
| Parámetros del Inyector | División Split Inicial | Activado, Relación 1:20 |
| | Split, minuto 0.01 | Desactivado |
| | Split, minuto 1.00 | Activado, Relación 1:20 |
| Parámetros del Detector | Electrónica | Encendida |
| | Velocidad de Adquisición | 10 Hz |
| | Rango / Autozero | 12 / Activado |
| | Constante de Tiempo | Slow (Lenta) |
| Condiciones del Horno | Temperatura Inicial | 80°C |
| | Tiempo Inicial | 1 minuto |
| | Rampa de Temperatura | 20 °C/min |
| | Temperatura Final | 200°C |
| | Tiempo Final | 1 minuto |
| | Tiempo Total | 8 minutos |
| Velocidad de Flujo | Flujos | 5mL/min |

Fuente: Scion Instruments

Tabla 10. Parámetros para la verificación Operación Convencional en detector TCD

| | | |
|----------------|---------|--|
| Columna | Columna | Columna de Prueba Capilar:15m x 0.25mm Film:0.25um |
|----------------|---------|--|

| | | |
|---------------------------------|---------------------------|--|
| Muestra | Muestra | Estándar TCD 3 ng/ μ L C ₁₄ , C ₁₅ y C ₁₆ , en iso-octano |
| | Volumen de Inyección | 1 μ L |
| Condiciones de Operación | Temperatura TCD | 220°C |
| | Temperatura Inyector | 220°C |
| Parámetros del Inyector | División Split Inicial | Activado, Relación 1:20 |
| | Split, minuto 0.01 | Desactivado |
| | Split, minuto 1.00 | Activado, Relación 1:20 |
| Parámetros del Detector | Electrónica | Encendida |
| | Temperatura del Filamento | 270°C |
| | Corriente del Filamento | 200 mA |
| | Velocidad de Adquisición | 10 Hz |
| | Rango / Autozero | 0.05 / Activado |
| | Constante de Tiempo | Slow (Lenta) / Polaridad Negativa |
| Condiciones del Horno | Temperatura Inicial | 80°C |
| | Tiempo Inicial | 1 minuto |
| | Rampa de Temperatura | 20 °C/min |
| | Temperatura Final | 200°C |
| | Tiempo Final | 1 minuto |
| | Tiempo Total | 8 minutos |
| Velocidad de Flujo | Flujos | 5mL/min |

Fuente: Scion Instruments

En las siguientes Tablas 11 (3), 12 (13) y 13 se muestran los parámetros de los métodos utilizados para la nueva verificación Operacional. Para las pruebas de repetibilidad y linealidad.

Tabla 11. Parámetros del método GPA 2886

| | | |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Columna | Columna 1 | 50m x 320 um WCOT |
| | Columna 3 | 30m x250um Packed |
| Muestra | Muestra | Estándar RM 41 |
| | Volumen de Inyección | 100ul |
| Condiciones de Operación | Temperatura TCD | 200 |
| | Temperatura FID | 250 |
| | Temperatura Inyector | 220°C |
| Parámetros del Inyector | División Split Inicial | Activado, Relación 1:10 |
| | Split, minuto 0.01 | Desactivado |
| | Split, minuto 1.00 | Activado, Relación 1:10 |
| Parámetros Válvula | Válvula 1 | 150°C |
| | Válvula 2 | 140°C |
| Parámetros del Detector | Electrónica | Encendida |
| | Velocidad de Adquisición TCD | 10 Hz |
| | Velocidad de Adquisición FID | 20 Hz |
| | Rango / Autozero TCD | 0.5/ NO/ Polaridad negativa |
| | Rango / Autozero FID | 12 / NO |
| | Constante de Tiempo TCD | Slow (Lenta) |
| | Constante de Tiempo FID | Fast (rapida) |

| | | |
|------------------------------|----------------------|------------|
| Condiciones del Horno | Temperatura Inicial | 50°C |
| | Tiempo Inicial | 6 minuto |
| | Rampa de Temperatura | 10 °C/min |
| | Temperatura Final | 180°C |
| | Tiempo Final | 3 minuto |
| | Tiempo Total | 22 minutos |

| | | |
|---------------------------|--------|-----------|
| Velocidad de Flujo | Flujos | 100mL/min |
|---------------------------|--------|-----------|

Fuente: Scion Instruments

Tabla 12. Parámetros del método GPA 2661

| | | |
|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Columna | Columna 1 | 50m x 320 um WCOT |
| | Columna 2 | 30m x250um Packed |
| Muestra | Muestra | Estándar RM 41 |
| | Volumen de Inyección | 100ul |
| Condiciones de Operación | Temperatura TCD | 200 |
| | Temperatura FID | 250 |
| | Temperatura Inyector | 220°C |
| Parámetros del Inyector | División Split Inicial | Activado, Relación 1:10 |
| | Split, minuto 0.01 | Desactivado |
| | Split, minuto 1.00 | Activado, Relación 1:10 |
| Parámetros Válvula | Válvula 1 | 150°C |
| | Válvula 2 | 110°C |
| Parámetros del Detector | Electrónica | Encendida |
| | Velocidad de Adquisición TCD | 10 Hz |
| | Velocidad de Adquisición FID | 20 Hz |

| | | |
|------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | Rango / Autozero TCD | 0.5/ NO/ Polaridad negativa |
| | Rango / Autozero FID | 12 / NO |
| | Constante de Tiempo TCD | Slow (Lenta) |
| | Constante de Tiempo FID | Fast (rapida) |
| Condiciones del Horno | Temperatura Inicial | 110°C |
| | Tiempo Inicial | 38 minuto |
| | Rampa de Temperatura | 0 °C/min |
| | Temperatura Final | 110°C |
| | Tiempo Final | 38 minuto |
| | Tiempo Total | 38 minutos |
| Velocidad de Flujo | Flujos | 100mL/min |

Fuente: Scion Instruments

Tabla 13. Parámetros método Etano

| | | |
|---------------------------------|------------------------|-------------------------|
| Columna | Columna 1 | 50m x 320 um WCOT |
| | Columna 2 | 30m x250um Packed |
| Muestra | Muestra | Estándar RM 41 |
| | Volumen de Inyección | 100ul |
| Condiciones de Operación | Temperatura TCD | 200 |
| | Temperatura FID | 250 |
| | Temperatura Inyector | 220°C |
| Parámetros del Inyector | División Split Inicial | Activado, Relación 1:10 |
| | Split, minuto 0.01 | Desactivado |
| | Split, minuto 1.00 | Activado, Relación 1:10 |
| Parámetros Válvula | Válvula 1 | 150°C |
| | Válvula 1 | 140°C |

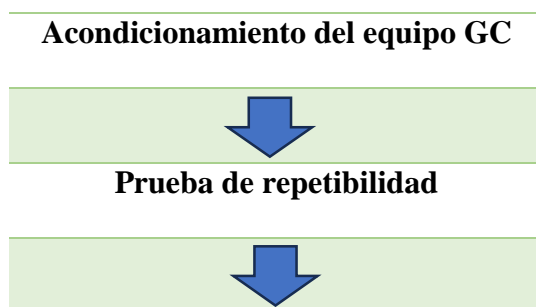
| | | |
|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Parámetros del Detector | Electrónica | Encendida |
| | Velocidad de Adquisición TCD | 10 Hz |
| | Velocidad de Adquisición FID | 10 Hz |
| | Rango / Autozero TCD | 0.5 / YES / Polaridad negativa |
| | Rango / Autozero FID | 12 / NO |
| | Constante de Tiempo TCD | Slow (Lenta) |
| | Constante de Tiempo FID | Slow (Lenta) |
| Condiciones del Horno | Temperatura Inicial | 50°C |
| | Tiempo Inicial | 6 minuto |
| | Rampa de Temperatura | 10 °C/min |
| | Temperatura Final | 120°C |
| | Tiempo Final | 3 minuto |
| | Tiempo Total | 16 minutos |
| Velocidad de Flujo | Flujos | 100mL/min |

Fuente: Scion Instruments

4.4. Procedimiento

La secuencia de etapas o pasos del proceso de verificación se ilustra en la Tabla 14 siguiente.

Tabla 14. Secuencia de la prueba de verificación Operacional



Prueba de linealidad



Validación

Fuente: Autoría propia

4.4.1. Preparación del equipo GC

Previamente antes de iniciar las pruebas de verificación se verifica que la línea eléctrica sea estable con el multímetro 220V, que el flujo de entrada de muestra al equipo sea el correcto y constante, 100mL/min. Se carga el método de verificación y se procesa a acondicionar la columna monitoreando la línea base se estable. Este proceso se repite para cada método a utilizar en la verificación.

4.4.2. Evaluación de Repetibilidad

La prueba de verificación operacional se lleva a cabo utilizando el estándar FID, TCD y estándar de gas natural RM 41 ,RM 39 y RM 43. Se procedió a configurar el método respectivo en el Analizador 456-GC (mencionadas en la sección 4.3) y se realizó 10 inyecciones, siendo los 3 primeros blancos y usando 5 datos para la repetibilidad.

4.4.3. Evaluación de Linealidad

De las 5 inyecciones usadas para la prueba de repetibilidad, se seleccionan 3 inyecciones consecutivas para realizar la prueba de linealidad con un solo nivel.

4.5. Cálculo y Presentación de Resultados y Especificaciones en las Diversas Pruebas de Verificación Operacional.

A continuación, se muestra la determinación de las ecuaciones para cada prueba, así como también se muestra las especificaciones establecidas por el fabricante para las diferentes pruebas del proceso de verificación operacional

4.5.1. Cálculo de RSD para la Evaluación de repetibilidad

Los cálculos para determinar la RSD (Desviación Estándar Relativa) en áreas, alturas y tiempos de retención de cada pico obtenido a partir de los estándares en la prueba de repetibilidad se presentan en las siguientes ecuaciones.

$$\text{Promedio: } \bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_n}{n}$$

$$\text{Desviación Estándar: } std.dev. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\text{Desviación Estándar Relativa: } RSD = \left(\frac{std.dev.}{\bar{x}} \right) \times 100$$

RSD Desviación estándar relativa en área o altura o tiempo de retención

Std.dev. Desviación estándar muestral en área o altura o tiempo de retención

\bar{x} Área o Altura Promedio de cinco inyecciones

Xn Área obtenida de un análisis determinado

n Tamaño del análisis

Tabla 15. Especificaciones en la prueba de repetibilidad

| Criterio | Especificaciones fabrica | Especificaciones cliente |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| RSD Área | $\leq 5.0\%$ | $\leq 1.0\%$ |
| RSD Altura | $\leq 2.0\%$ | $\leq 2.0\%$ |
| RSD Tiempo Retención | $\leq 0.5 \%$ | $\leq 0.5\%$ |

4.5.2. Cálculo de R² para la Evaluación de Linealidad

El cálculo se realiza considerando las áreas obtenidas de cada pico y la concentración de los estándares de gas natural.

$$r^2 = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}}{[\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})^2][\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}$$

Donde:

- R² Coeficiente de correlación lineal.
- X_i Concentración del estándar .
- Y_i Área encontrada para un estándar determinado.
- \bar{X} Concentración promedio de las tres datas estándares.
- \bar{Y} Área promedio de las tres datas estándares.
- N Número de análisis

Tabla 16. Especificaciones en la prueba de linealidad

| Criterio | Especificaciones |
|----------------|------------------|
| R ² | ≥ 0.999 |

Fuente: Manual Scion 456-GC

5. RESULTADOS

5.1. Resultados Área, Altura y Tiempo, de los estándares

5.1.1. %RSD, Área de pico, altura y Tiempo de Retención

Resultados obtenidos del analizar el estándar FID y TCD. Area expresado en uV.min, altura en uV y tiempo en minutos, de cinco análisis consecutivos. En las siguientes Tabla 17, 18 y 19, del estándar FID se realiza los cálculos de Media, Desviación estándar y %RSD. Se adicionan las Gráficas 1, 2 y 3

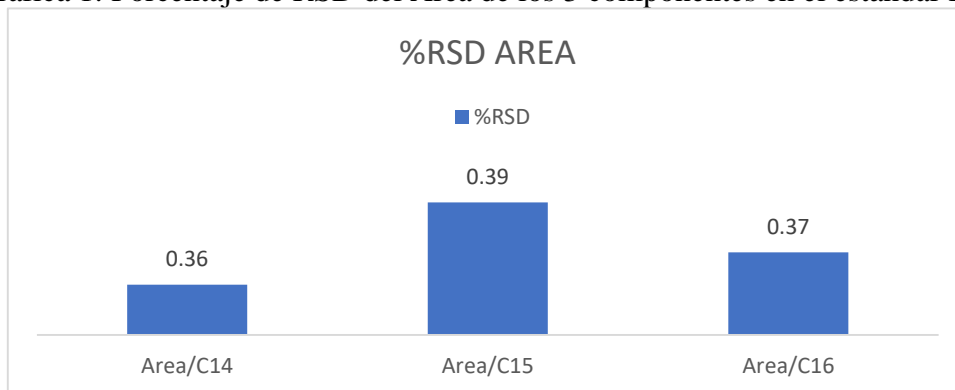
que muestran de manera precisa el comportamiento de los porcentajes de desviación estándar relativa (%RSD) de los componentes presentes en el estándar FID. Proceso anterior se repite para el TCD.

Tabla 17: Área de 3 Hidrocarburos del Estándar FID

| CompassCDS Summary Report | | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------|---------|
| Data | Area $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ | | |
| | C14 | C15 | C16 |
| #2 | 6106.8 | 6098.3 | 5940 |
| #3 | 6096 | 6084.7 | 5917.9 |
| #4 | 6099.6 | 6092 | 5937.7 |
| #5 | 6136.7 | 6125.7 | 5963.5 |
| #6 | 6151.2 | 6148.2 | 5981.2 |
| Promedio | 6118.06 | 6109.78 | 5948.06 |
| Std Dev | 21.91 | 23.69 | 21.99 |
| Rsd % | 0.36 | 0.39 | 0.37 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 1: Porcentaje de RSD del Área de los 3 componentes en el estándar FID



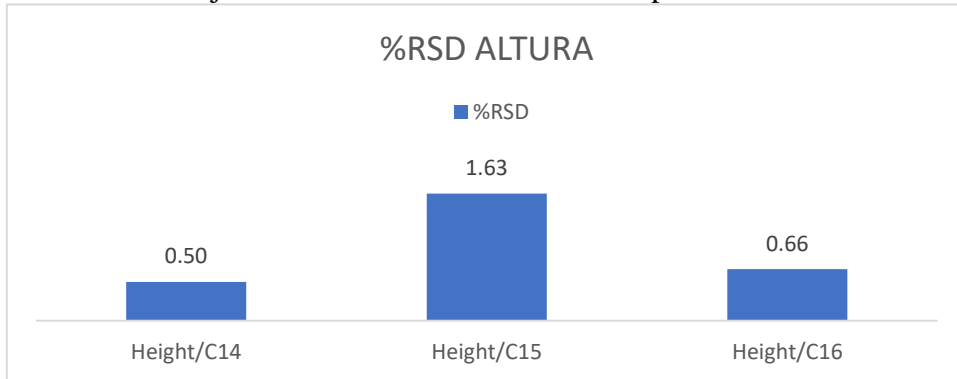
Fuente: Autoría propia

Tabla 18: Altura de 3 Hidrocarburos del Estándar FID

| CompassCDS Summary Report | | | |
|----------------------------------|----------------------|----------|-----------|
| Data | Altura μV | | |
| | C14 | C15 | C16 |
| #2 | 344740.4 | 352846.2 | 327028.9 |
| #3 | 342446.2 | 336781.3 | 330896.4 |
| #4 | 340004.7 | 343666.4 | 327991.6 |
| #5 | 340835.7 | 343079.7 | 324163.2 |
| #6 | 343296.6 | 349838.9 | 327012.1 |
| Promedio | 342264.72 | 345242.5 | 327418.44 |
| Std Dev | 1695.67 | 5615.99 | 2160.47 |
| Rsd % | 0.5 | 1.63 | 0.66 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 2: Porcentaje de RSD del Altura de los 3 componentes en el estándar FID



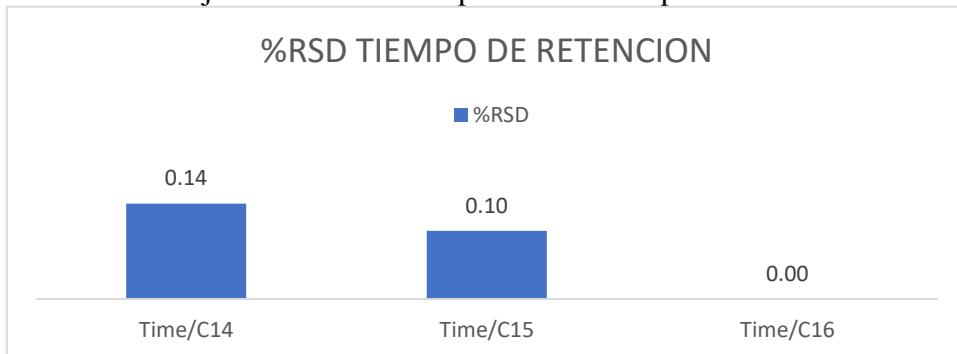
Fuente: Autoría propia

Tabla 19: Tiempo de Retención de 3 Hidrocarburos del Estándar FID

| CompassCDS Summary Report | | | |
|----------------------------------|------------|------------|------------|
| <i>Data</i> | Tiempo min | | |
| | <i>C14</i> | <i>C15</i> | <i>C16</i> |
| <i>#2</i> | 3.4 | 3.89 | 4.35 |
| <i>#3</i> | 3.4 | 3.89 | 4.35 |
| <i>#4</i> | 3.41 | 3.9 | 4.35 |
| <i>#5</i> | 3.41 | 3.89 | 4.35 |
| <i>#6</i> | 3.4 | 3.89 | 4.35 |
| Promedio | 3.4 | 3.89 | 4.35 |
| <i>Std Dev</i> | 0.005 | 0.004 | 0 |
| <i>Rsd %</i> | 0.14 | 0.1 | 0 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 3: Porcentaje de RSD del Tiempo de los 3 componentes en el estándar FID



Fuente: Autoría propia

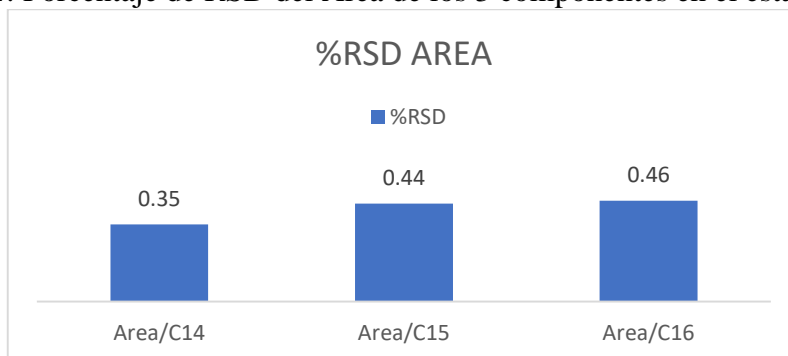
En las siguientes tablas 20, 21 y 22 se muestran los valores de Área, Altura y Tiempo de Retención del estándar TCD, además de las gráficas 4, 5 y 6 del comportamiento del %RSD.

Tabla 20 : Área de 3 Hidrocarburos del Estándar TCD

| CompassCDS Summary Report | | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|----------|--------|
| Data | Area $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ | | |
| | C14 | C15 | C16 |
| #2 | 10413.9 | 10042.8 | 9559.7 |
| #3 | 10455.8 | 10126.6 | 9634.8 |
| #4 | 10421.3 | 10117.1 | 9614.1 |
| #5 | 10378.8 | 10017.3 | 9526.8 |
| #6 | 10350.4 | 10037.5 | 9531.1 |
| Promedio | 10404.04 | 10068.26 | 9573.3 |
| Std Dev | 36.3 | 44.68 | 43.76 |
| Rsd % | 0.35 | 0.44 | 0.46 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 4: Porcentaje de RSD del Área de los 3 componentes en el estándar TCD



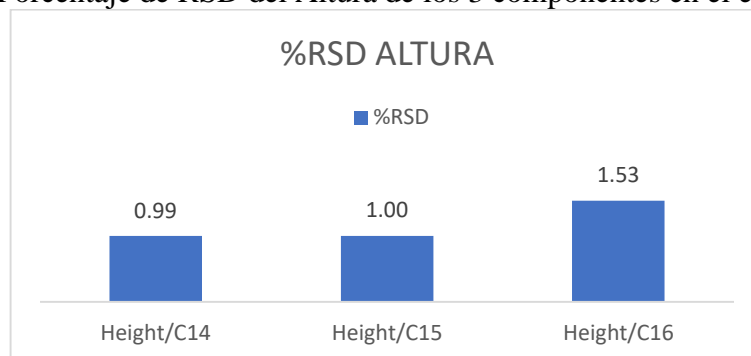
Fuente: Autoría propia

Tabla 21: Altura de 3 Hidrocarburos del Estándar TCD

| CompassCDS Summary Report | | | |
|----------------------------------|----------------------|-----------|-----------|
| Data | Altrua μV | | |
| | C14 | C15 | C16 |
| #2 | 159363.9 | 151554.2 | 145234.8 |
| #3 | 155909.3 | 155701.8 | 141982.5 |
| #4 | 154655.9 | 153011.9 | 145535 |
| #5 | 156609.9 | 154474.3 | 142550.6 |
| #6 | 157175.7 | 152099.4 | 139653.9 |
| Promedio | 156742.94 | 153368.32 | 142991.36 |
| Std Dev | 1557.25 | 1529.48 | 2184.21 |
| Rsd % | 0.99 | 1 | 1.53 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 5: Porcentaje de RSD del Altura de los 3 componentes en el estándar TCD



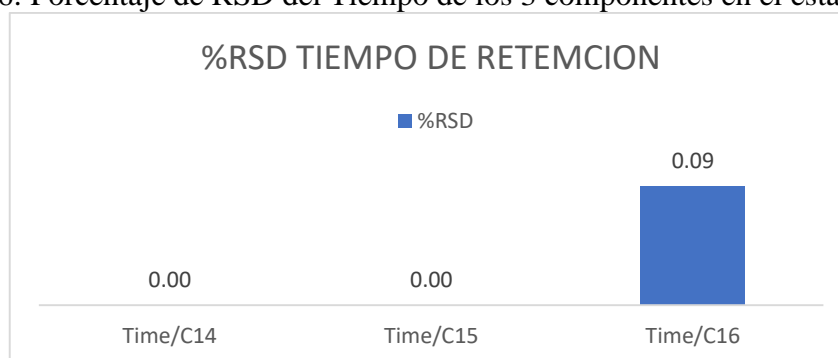
Fuente: Autoría propia

Tabla 22: Tiempo de Retención de 3 Hidrocarburos del Estándar TCD

| CompassCDS Summary Report | | | |
|---------------------------|--------------|-----|------|
| Data | Tiempo (min) | | |
| | C14 | C15 | C16 |
| #2 | 3.51 | 4 | 4.46 |
| #3 | 3.51 | 4 | 4.47 |
| #4 | 3.51 | 4 | 4.47 |
| #5 | 3.51 | 4 | 4.47 |
| #6 | 3.51 | 4 | 4.47 |
| Promedio | 3.51 | 4 | 4.47 |
| Std Dev | 0 | 0 | 0 |
| Rsd % | 0 | 0 | 0.09 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 6: Porcentaje de RSD del Tiempo de los 3 componentes en el estándar TCD



Fuente: Autoría propia

5.1.2. Estándar RM-39, RM.41 y RM- 43 de la Nueva Verificación Operacional

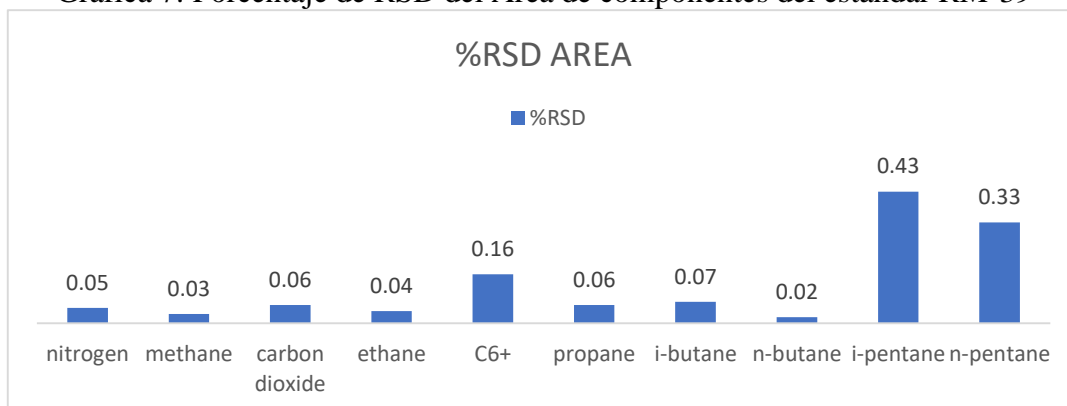
Estándar RM-39 método GPA 2261, se obtuvo los siguientes datos y se realiza los cálculos de Media, Desviación estándar, %RSD y Coeficiente de Variación. Además, se representan gráficamente el comportamiento de los porcentajes de desviación estándar relativa de los componentes presentes en el estándar RM-39.

Tabla 23: Área de Hidrocarburos Presentes en el estándar RM-39

| DATA | Área (uV.min) | | | | |
|-----------------|---------------|------------|--------------------|-------------|-----------|
| | nitrogeno | metano | dioxido de carbono | etano | C6+ |
| RM-39_2 | 2238.7 | 300054.1 | 1015.1 | 44890.3 | 1590.2 |
| RM-39_3 | 2236.8 | 299947.2 | 1014.3 | 44867.9 | 1585.8 |
| RM-39_4 | 2237.3 | 300244.9 | 1014.8 | 44905.7 | 1582.8 |
| RM-39_5 | 2236.9 | 300194.1 | 1016.2 | 44913.5 | 1585.7 |
| RM-39_6 | 2239.8 | 300105.1 | 1014.6 | 44900.4 | 1588.6 |
| Promedio | 2237.9 | 300109.1 | 1015.0 | 44895.5 | 1586.6 |
| Std Dev | 1.2 | 104.8 | 0.6 | 15.8 | 2.6 |
| Rsd % | 0.05 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.16 |
| DATA | Área (uV.min) | | | | |
| | propano | iso-butano | n-butano | iso-pentano | n-pentano |
| RM-39_2 | 32565.4 | 5205.0 | 5190.7 | 1338.4 | 1344.2 |
| RM-39_3 | 32533.5 | 5195.3 | 5190.4 | 1331.2 | 1333.1 |
| RM-39_4 | 32522.0 | 5200.3 | 5189.2 | 1322.4 | 1332.5 |
| RM-39_5 | 32560.6 | 5195.4 | 5190.5 | 1333.3 | 1340.9 |
| RM-39_6 | 32522.7 | 5200.5 | 5192.7 | 1337.8 | 1338.1 |
| Promedio | 32540.8 | 5199.3 | 5190.7 | 1332.6 | 1337.7 |
| Std Dev | 18.6 | 3.7 | 1.1 | 5.8 | 4.5 |
| Rsd % | 0.06 | 0.07 | 0.02 | 0.43 | 0.33 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 7: Porcentaje de RSD del Área de componentes del estándar RM-39



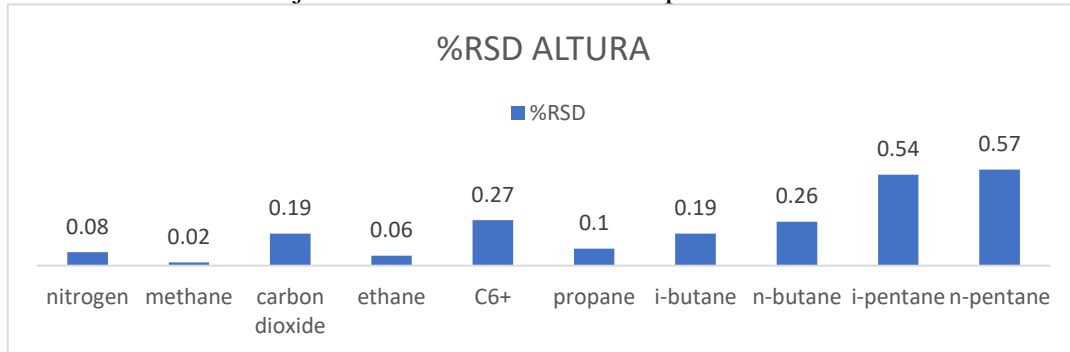
Fuente: Autoría propia

Tabla 24: Altura de Hidrocarburos Presentes en el estándar RM-39

| CompassCDS Summary Report | | | | | |
|---------------------------|-------------|------------|--------------------|-------------|-----------|
| DATA | Altura (uV) | | | | |
| | nitrogeno | metano | dioxido de carbono | etano | C6+ |
| RM-39_2 | 70995.1 | 2063108.9 | 5286 | 218126.1 | 7327.6 |
| RM-39_3 | 70912.8 | 2062827.4 | 5278.7 | 218002.3 | 7299.4 |
| RM-39_4 | 70907 | 2063824.5 | 5300.6 | 218407.8 | 7283.8 |
| RM-39_5 | 71048.5 | 2063864.8 | 5293.2 | 218269.7 | 7275.8 |
| RM-39_6 | 71010.1 | 2063762 | 5306.9 | 218129.5 | 7276.7 |
| Promedio | 70974.7 | 2063477.5 | 5293.1 | 218187.1 | 7292.7 |
| Std Dev | 55.7 | 426.6 | 10 | 139.1 | 19.4 |
| Rsd % | 0.08 | 0.02 | 0.19 | 0.06 | 0.27 |
| DATA | Altura (uV) | | | | |
| | propano | iso-butano | n-butano | iso-pentano | n-pentano |
| RM-39_2 | 96518.8 | 9837.4 | 8698 | 1345.5 | 1268.8 |
| RM-39_3 | 96379.3 | 9819.9 | 8652.5 | 1353.7 | 1254.5 |
| RM-39_4 | 96561.7 | 9803.3 | 8637.9 | 1341.7 | 1249.4 |
| RM-39_5 | 96647 | 9851.3 | 8689 | 1362.2 | 1263.1 |
| RM-39_6 | 96428.2 | 9806.7 | 8671.9 | 1345.8 | 1265.4 |
| Promedio | 96507 | 9823.7 | 8669.9 | 1349.8 | 1260.3 |
| Std Dev | 95.1 | 18.3 | 22.3 | 7.3 | 7.2 |
| Rsd % | 0.1 | 0.19 | 0.26 | 0.54 | 0.57 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 8: Porcentaje de RSD del Altura de componentes del estándar RM-39



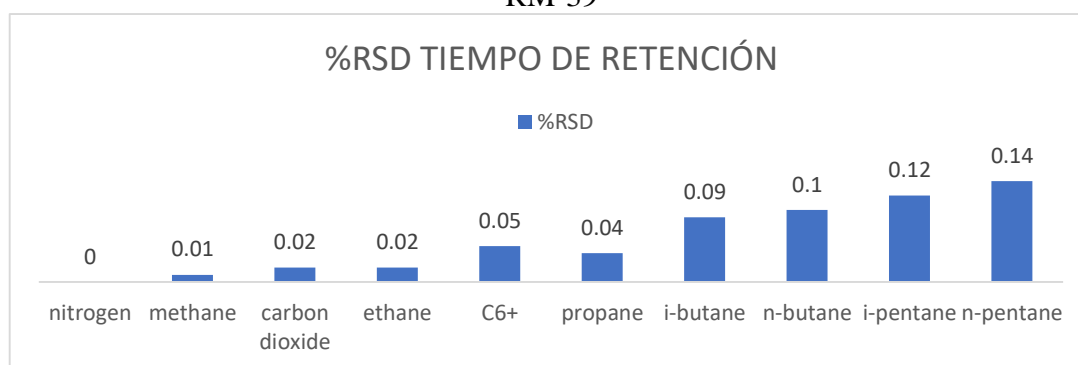
Fuente: Autoría propia

Tabla 25: Tiempo de Retención de Hidrocarburos Presentes en el estándar RM-39

| CompassCDS Summary Report | | | | | |
|---------------------------|--------------|------------|--------------------|-------------|-----------|
| DATA | Tiempo (min) | | | | |
| | nitrogeno | metano | dioxido de carbono | etano | C6+ |
| RM-39_2 | 1.65 | 4.93 | 5.99 | 6.91 | 4.3 |
| RM-39_3 | 1.65 | 4.93 | 5.99 | 6.91 | 4.29 |
| RM-39_4 | 1.65 | 4.93 | 5.99 | 6.91 | 4.29 |
| RM-39_5 | 1.65 | 4.93 | 5.99 | 6.91 | 4.29 |
| RM-39_6 | 1.65 | 4.93 | 5.99 | 6.91 | 4.3 |
| Promedio | 1.65 | 4.93 | 5.99 | 6.91 | 4.29 |
| Std Dev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Rsd % | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.05 |
| DATA | Tiempo (min) | | | | |
| | propano | iso-butano | n-butano | iso-pentano | n-pentano |
| RM-39_2 | 10.41 | 14.89 | 18.3 | 29.43 | 34.48 |
| RM-39_3 | 10.42 | 14.9 | 18.31 | 29.46 | 34.61 |
| RM-39_4 | 10.4 | 14.87 | 18.28 | 29.48 | 34.58 |
| RM-39_5 | 10.41 | 14.87 | 18.27 | 29.39 | 34.52 |
| RM-39_6 | 10.41 | 14.9 | 18.3 | 29.41 | 34.53 |
| Promedio | 10.41 | 14.89 | 18.29 | 29.44 | 34.54 |
| Std Dev | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.05 |
| Rsd % | 0.04 | 0.09 | 0.1 | 0.12 | 0.14 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 9: Porcentaje de RSD del Tiempo de Retención de componentes del estándar RM-39



Fuente: Autoría propia

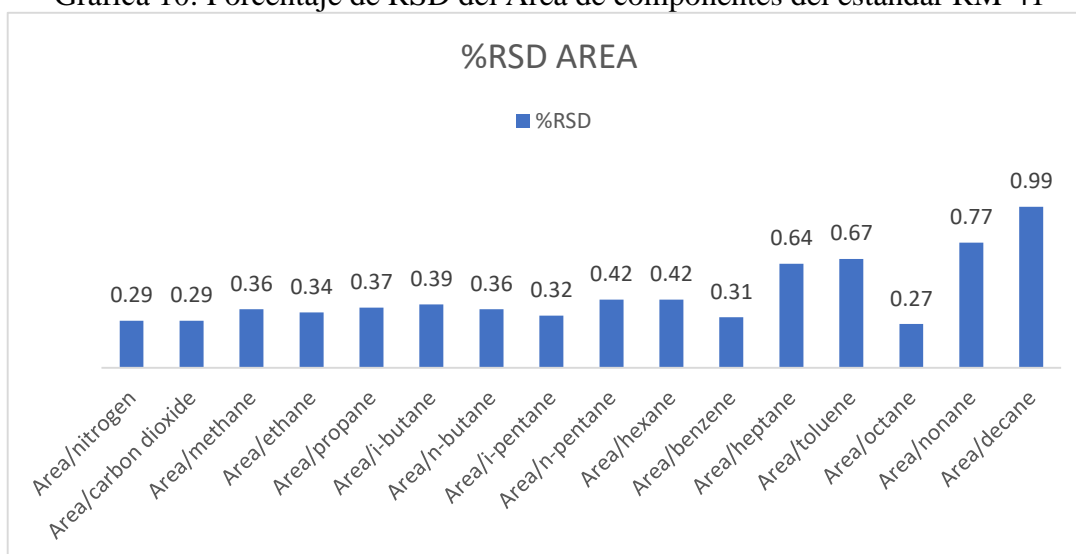
Estándar RM-41 Método GPA 2286, se obtuvo los siguientes datos obtenidos y se realiza los cálculos de Media, Desviación estándar, %RSD y Coeficiente de Variación. Además, se representan gráficamente el comportamiento de los porcentajes de desviación estándar relativa de los componentes presentes en el estándar RM-41

Tabla 26: Área de Hidrocarburos Presentes en el estándar RM-41

| CompassCDS Summary Report | | | | | | | | |
|---------------------------|---------------|--------------------|-------------|------------|----------|------------|----------|-------------|
| DATA | Área (uV.min) | | | | | | | |
| | nitrogeno | dioxido de carbono | metano | etano | propano | iso-butano | n-butano | iso-pentano |
| RM-41_0 | 1282.178 | 525.373 | 1108534.833 | 275283.967 | 3901.700 | 577.218 | 578.128 | 359.555 |
| RM-41_1 | 1273.515 | 523.677 | 1097523.533 | 272433.167 | 3857.197 | 570.245 | 572.017 | 356.735 |
| RM-41_2 | 1274.135 | 521.165 | 1103154.783 | 274328.933 | 3886.593 | 574.007 | 577.097 | 360.068 |
| RM-41_3 | 1271.872 | 523.357 | 1098269.233 | 273646.050 | 3876.203 | 573.078 | 575.890 | 358.540 |
| RM-41_4 | 1273.365 | 525.245 | 1100533.433 | 273766.167 | 3879.518 | 573.753 | 575.815 | 358.120 |
| Promedio | 1275.013 | 523.763 | 1101603.163 | 273891.657 | 3880.242 | 573.660 | 575.789 | 358.604 |
| Std Dev | 3.659 | 1.530 | 3983.927 | 930.914 | 14.482 | 2.227 | 2.070 | 1.164 |
| Rsd % | 0.29 | 0.29 | 0.36 | 0.34 | 0.37 | 0.39 | 0.36 | 0.32 |
| DATA | Área (uV.min) | | | | | | | |
| | n-pentano | hexano | benzeno | heptano | tolueno | octano | nonano | decano |
| RM-41_0 | 356.865 | 85.872 | 84.602 | 99.588 | 98.408 | 112.923 | 129.553 | 140.455 |
| RM-41_1 | 352.968 | 85.713 | 84.205 | 99.173 | 97.332 | 112.795 | 126.650 | 137.450 |
| RM-41_2 | 357.213 | 86.688 | 84.862 | 100.877 | 99.047 | 113.117 | 127.475 | 140.697 |
| RM-41_3 | 356.140 | 86.373 | 84.740 | 99.493 | 98.403 | 113.303 | 127.247 | 140.735 |
| RM-41_4 | 355.997 | 85.910 | 84.958 | 100.437 | 99.183 | 113.662 | 127.663 | 141.445 |
| Promedio | 355.837 | 86.111 | 84.673 | 99.914 | 98.475 | 113.160 | 127.718 | 140.156 |
| Std Dev | 1.503 | 0.363 | 0.263 | 0.637 | 0.655 | 0.304 | 0.979 | 1.393 |
| Rsd % | 0.42 | 0.42 | 0.31 | 0.64 | 0.67 | 0.27 | 0.77 | 0.99 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 10: Porcentaje de RSD del Área de componentes del estándar RM-41



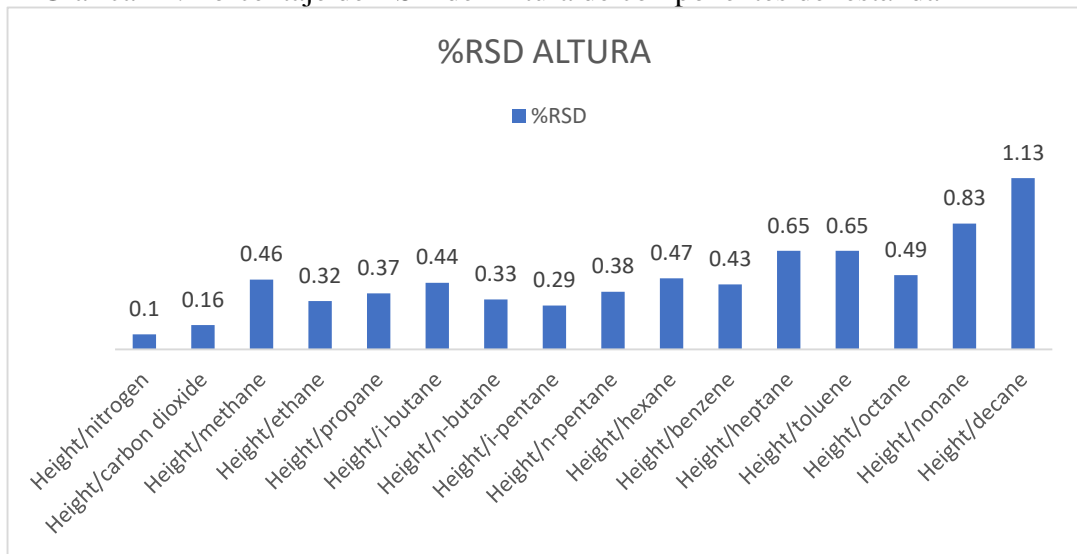
Fuente: Autoría propia

Tabla 27: Altura de Hidrocarburos Presentes en el estándar RM-41

| CompassCDS Summary Report | | | | | | | | |
|---------------------------|-------------|--------------------|----------|----------|----------|------------|----------|-------------|
| DATA | Altura (uV) | | | | | | | |
| | nitrogeno | dioxido de carbono | metano | etano | propano | iso-butano | n-butano | iso-pentano |
| RM-41_0 | 40520.6 | 4853.5 | 63903343 | 12666351 | 108198.5 | 9471.4 | 8978.3 | 3375.5 |
| RM-41_1 | 40561.7 | 4856.9 | 62995730 | 12545003 | 107004.7 | 9351.7 | 8895 | 3351.2 |
| RM-41_2 | 40632.2 | 4843.9 | 63531834 | 12633695 | 107825.2 | 9426.2 | 8965 | 3378.5 |
| RM-41_3 | 40524.5 | 4867.2 | 63366592 | 12604280 | 107405.6 | 9391.2 | 8926 | 3370.2 |
| RM-41_4 | 40524.7 | 4858.9 | 63353719 | 12596035 | 107543.1 | 9439.4 | 8949.3 | 3364.7 |
| Promedio | 40552.7 | 4856.1 | 63430244 | 12609073 | 107595.4 | 9416 | 8942.7 | 3368 |
| Std Dev | 42.5 | 7.6 | 294228.9 | 40459.6 | 401.1 | 41.2 | 29.5 | 9.6 |
| Rsd % | 0.1 | 0.16 | 0.46 | 0.32 | 0.37 | 0.44 | 0.33 | 0.29 |
| DATA | Altura (uV) | | | | | | | |
| | n-pentano | hexano | benzeno | heptano | tolueno | octano | nonano | decano |
| RM-41_0 | 3903.4 | 1118.7 | 1301.9 | 1494.6 | 1652.7 | 1832.9 | 2140.2 | 2077.7 |
| RM-41_1 | 3862.3 | 1112.1 | 1288.9 | 1479 | 1638 | 1807.2 | 2086.6 | 2022.8 |
| RM-41_2 | 3898.7 | 1112.9 | 1300.9 | 1501.7 | 1671.8 | 1829 | 2115.7 | 2077 |
| RM-41_3 | 3889.7 | 1120.3 | 1298.1 | 1507.9 | 1654 | 1826.9 | 2120.7 | 2079.1 |
| RM-41_4 | 3899.4 | 1126.3 | 1289.5 | 1499 | 1651.3 | 1825.5 | 2125.3 | 2088.4 |
| Promedio | 3890.7 | 1118.1 | 1295.9 | 1496.4 | 1653.6 | 1824.3 | 2117.7 | 2069 |
| Std Dev | 14.9 | 5.2 | 5.6 | 9.7 | 10.8 | 8.9 | 17.6 | 23.5 |
| Rsd % | 0.38 | 0.47 | 0.43 | 0.65 | 0.65 | 0.49 | 0.83 | 1.13 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 11: Porcentaje de RSD del Altura de componentes del estándar RM-41



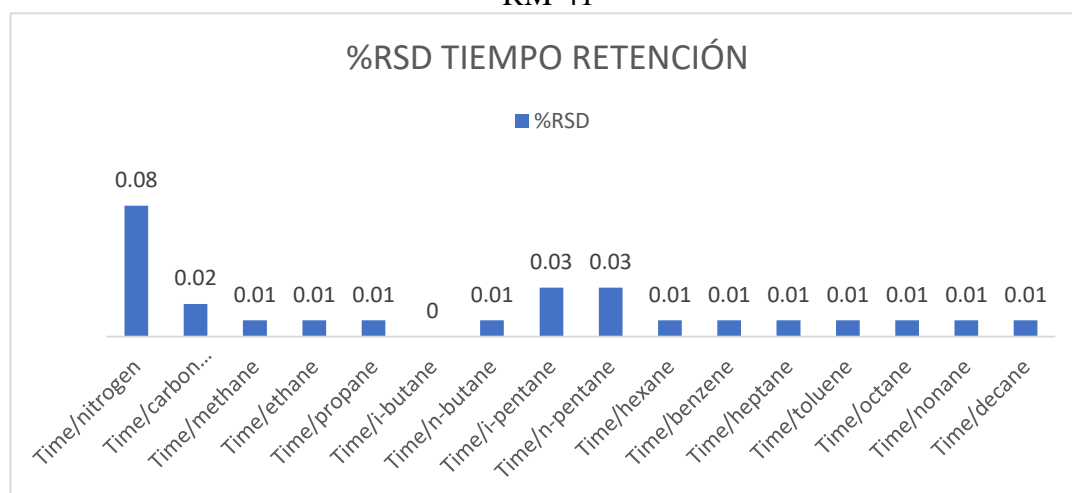
Fuente: Autoría propia

Tabla 28: Tiempo de Retención de Hidrocarburos Presentes en el estándar RM-41

| CompassCDS Summary Report | | | | | | | | |
|---------------------------|--------------|--------------------|---------|---------|---------|------------|----------|-------------|
| DATA | Tiempo (min) | | | | | | | |
| | nitrogeno | dioxido de carbono | metano | etano | propano | iso-butano | n-butano | iso-pentano |
| RM-41_0 | 1.65 | 4.33 | 2.8 | 2.99 | 3.4 | 4 | 4.49 | 6.22 |
| RM-41_1 | 1.64 | 4.33 | 2.8 | 2.99 | 3.4 | 4 | 4.49 | 6.23 |
| RM-41_2 | 1.64 | 4.33 | 2.8 | 2.99 | 3.4 | 4 | 4.49 | 6.23 |
| RM-41_3 | 1.64 | 4.33 | 2.8 | 2.99 | 3.4 | 4 | 4.49 | 6.23 |
| RM-41_4 | 1.64 | 4.33 | 2.8 | 2.99 | 3.4 | 4 | 4.49 | 6.23 |
| Promedio | 1.64 | 4.33 | 2.8 | 2.99 | 3.4 | 4 | 4.49 | 6.23 |
| Std Dev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Rsd % | 0.08 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0 | 0.01 | 0.03 |
| DATA | Tiempo (min) | | | | | | | |
| | n-pentano | hexano | benzeno | heptano | tolueno | octano | nonano | decano |
| RM-41_0 | 7.01 | 10.26 | 11.96 | 13.21 | 14.87 | 15.74 | 17.96 | 20.02 |
| RM-41_1 | 7.01 | 10.26 | 11.96 | 13.21 | 14.87 | 15.74 | 17.96 | 20.02 |
| RM-41_2 | 7.01 | 10.26 | 11.97 | 13.21 | 14.87 | 15.75 | 17.96 | 20.02 |
| RM-41_3 | 7.01 | 10.26 | 11.97 | 13.21 | 14.87 | 15.75 | 17.96 | 20.02 |
| RM-41_4 | 7.01 | 10.26 | 11.97 | 13.21 | 14.87 | 15.75 | 17.96 | 20.02 |
| Promedio | 7.01 | 10.26 | 11.97 | 13.21 | 14.87 | 15.74 | 17.96 | 20.02 |
| Std Dev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Rsd % | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 12: Porcentaje de RSD del Tiempo de Retención de componentes del estándar RM-41



Fuente: Autoría propia

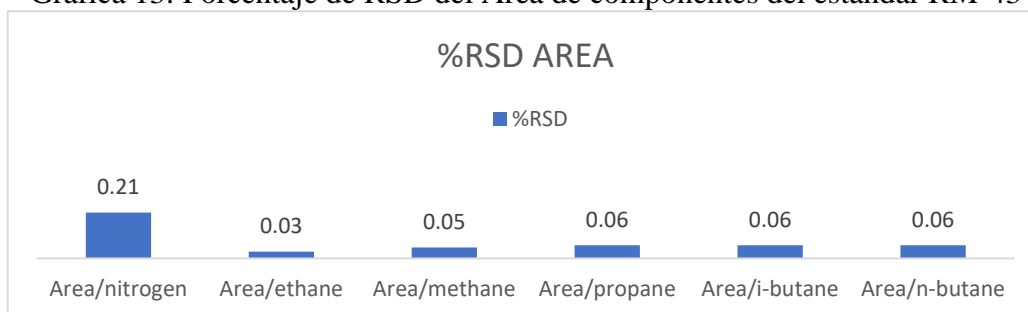
Estándar RM-43 Método Etano, se obtuvo los siguientes datos y se realiza los cálculos de Media, Desviación estándar, %RSD y Coeficiente de Variación. Además, se representan gráficamente el comportamiento de los porcentajes de desviación estándar relativa de los componentes presentes en el estándar RM-43

Tabla 29: Área de Hidrocarburos Presentes en el estándar RM-43

| CompassCDS Summary Report | | | | | | |
|----------------------------------|----------------------|--------------|---------------|----------------|-------------------|-----------------|
| DATA | Area(uV.min) | | | | | |
| | nitrogeno | etano | metano | propano | iso-butano | n-butano |
| RM-43_6 | 192.4 | 244687.0 | 122015.1 | 308914.4 | 9297.2 | 9850.6 |
| RM-43_7 | 193.0 | 244818.1 | 122021.7 | 309090.4 | 9299.7 | 9860.6 |
| RM-43_8 | 191.9 | 244883.0 | 121937.4 | 308911.5 | 9288.9 | 9846.8 |
| RM-43_9 | 192.6 | 244681.4 | 122118.2 | 309410.3 | 9296.4 | 9864.2 |
| RM-43_10 | 192.8 | 244796.8 | 122067.6 | 309227.6 | 9286.0 | 9854.5 |
| Promedio | 192.55 | 244773.25 | 122032.01 | 309110.84 | 9293.65 | 9855.34 |
| Std Dev | 0.40 | 78.08 | 60.06 | 190.81 | 5.25 | 6.38 |
| Rsd % | 0.21 | 0.03 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 13: Porcentaje de RSD del Área de componentes del estándar RM-43



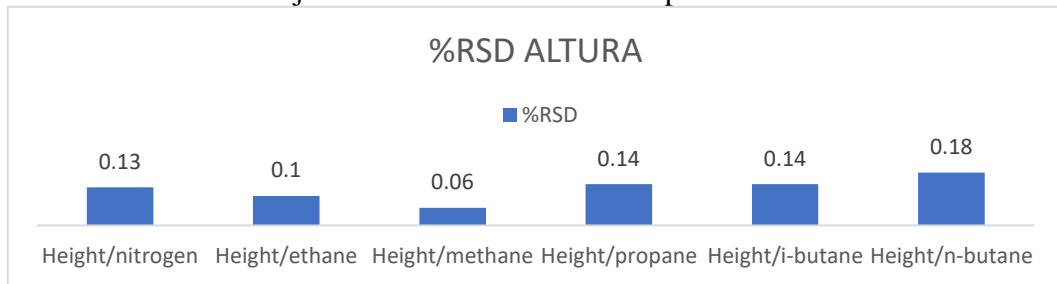
Fuente: Autoría propia

Tabla 30: Altura de Hidrocarburos Presentes en el estándar RM-43

| CompassCDS Summary Report | | | | | | |
|----------------------------------|--------------------|--------------|---------------|----------------|-------------------|-----------------|
| DATA | Altura (uV) | | | | | |
| | nitrogeno | etano | metano | propano | iso-butano | n-butano |
| RM-43_6 | 5830.4 | 1608854.7 | 1653021.9 | 1492221 | 29832.4 | 28767.1 |
| RM-43_7 | 5832.7 | 1609322.7 | 1653447.3 | 1494346.9 | 29883.1 | 28832.5 |
| RM-43_8 | 5814 | 1612599 | 1651613.9 | 1498628.4 | 29946.3 | 28909.6 |
| RM-43_9 | 5817.7 | 1608054.3 | 1654912.9 | 1493949.4 | 29834.9 | 28775.2 |
| RM-43_10 | 5820.1 | 1609586 | 1653440.2 | 1495139 | 29864.9 | 28842.7 |
| Promedio | 5823 | 1609683.3 | 1653287.3 | 1494857 | 29872.3 | 28825.4 |
| Std Dev | 7.3 | 1547.9 | 1054.7 | 2113.6 | 41.6 | 51.7 |
| Rsd % | 0.13 | 0.1 | 0.06 | 0.14 | 0.14 | 0.18 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 14: Porcentaje de RSD del Altura de componentes del estándar RM-43



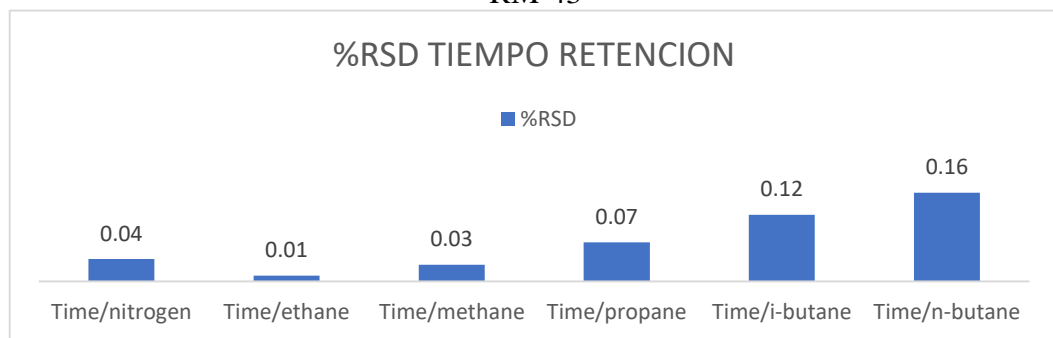
Fuente: Autoría propia

Tabla 31: Tiempo de Retención de Hidrocarburos Presentes en el estándar RM-43

| CompassCDS Summary Report | | | | | | |
|---------------------------|--------------|-------|--------|---------|------------|----------|
| DATA | Tiempo (min) | | | | | |
| | nitrogeno | etano | metano | propano | iso-butano | n-butano |
| RM-43_6 | 1.65 | 4.52 | 3.68 | 6.37 | 8.45 | 9.96 |
| RM-43_7 | 1.65 | 4.52 | 3.67 | 6.37 | 8.45 | 9.96 |
| RM-43_8 | 1.65 | 4.52 | 3.68 | 6.36 | 8.42 | 9.92 |
| RM-43_9 | 1.65 | 4.52 | 3.67 | 6.38 | 8.45 | 9.96 |
| RM-43_10 | 1.65 | 4.52 | 3.68 | 6.38 | 8.44 | 9.95 |
| Promedio | 1.65 | 4.52 | 3.67 | 6.37 | 8.44 | 9.95 |
| Std Dev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.01 | 0.02 |
| Rsd % | 0.04 | 0.01 | 0.03 | 0.07 | 0.12 | 0.16 |

Fuente: Software CompassCDS

Grafica 15: Porcentaje de RSD del Tiempo de Retención de componentes del estándar RM-43



Fuente: Autoría propia

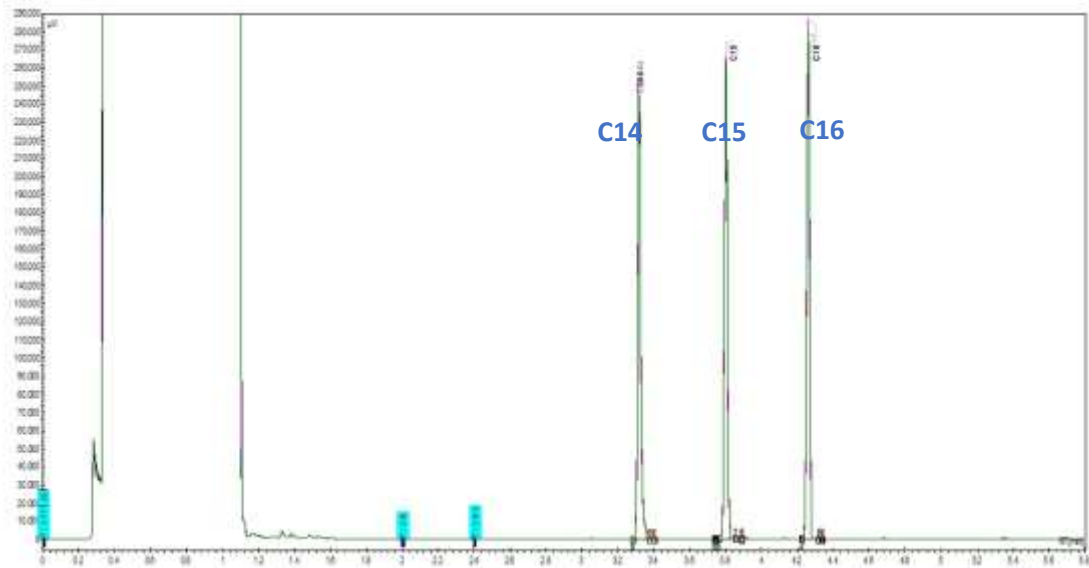
5.2. Cromatogramas de Verificación convencional y nueva verificación operacional

5.2.1. Cromatogramas Verificación Operacional convencional FID y TCD

La siguiente Figura 9 detalla el comportamiento del estándar FID y la Figura 10 detalla el comportamiento del estándar TCD, mostrando el pico de

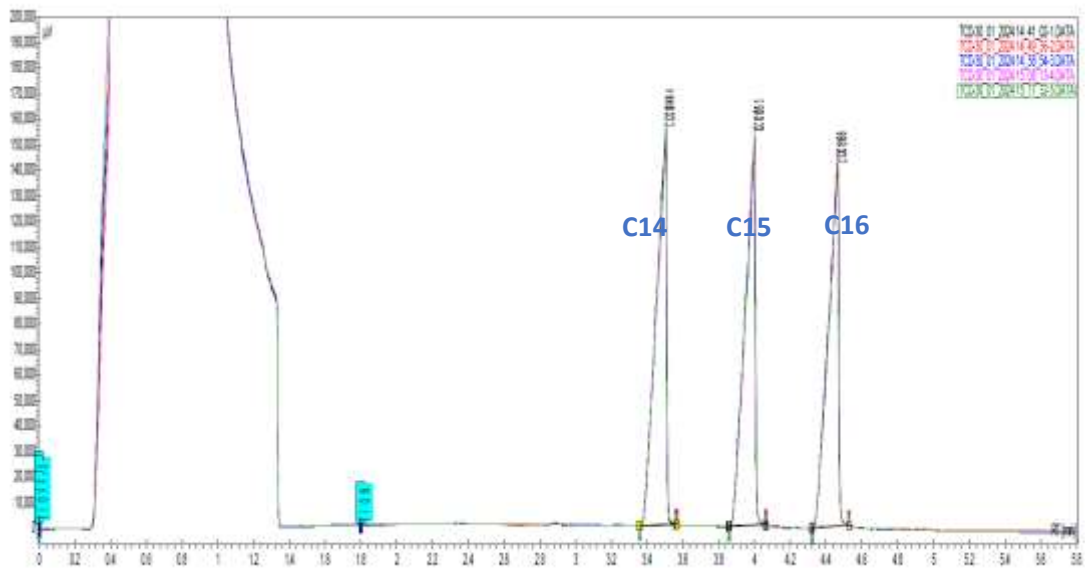
solvente al inicio del análisis y posteriormente la separación de los 3 componentes, Hidrocarburos C14, C15 y C16.

Figura 9: Cromatograma 3 componentes del Estándar FID



Fuente: Software CompassCDS

Figura 10: Cromatograma 3 componentes del Estándar TCD

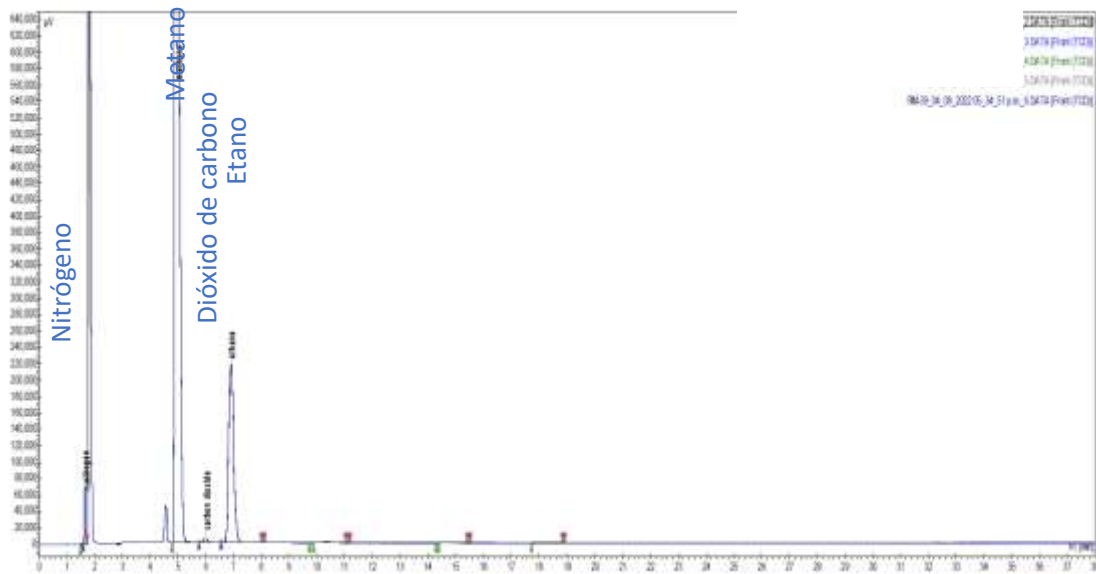


Fuente: Software CompassCDS

5.2.2. Cromatogramas Nueva Verificación

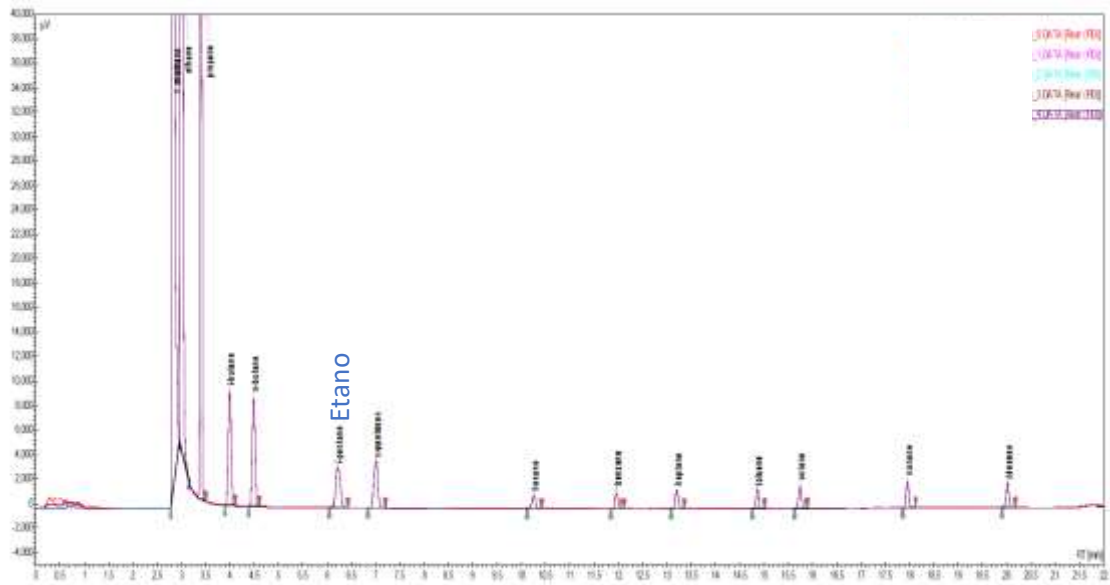
En la siguiente Figura 11 y 12 se muestran los cromatogramas representativos de estándar RM-39. La figura 11 Cromatograma obtenido del Detector TCD y la Figura 12 Cromatograma obtenido del Detector FID

Figura 11: Cromatograma de los componentes del Estándar RM-39



Fuente: Software CompassCDS

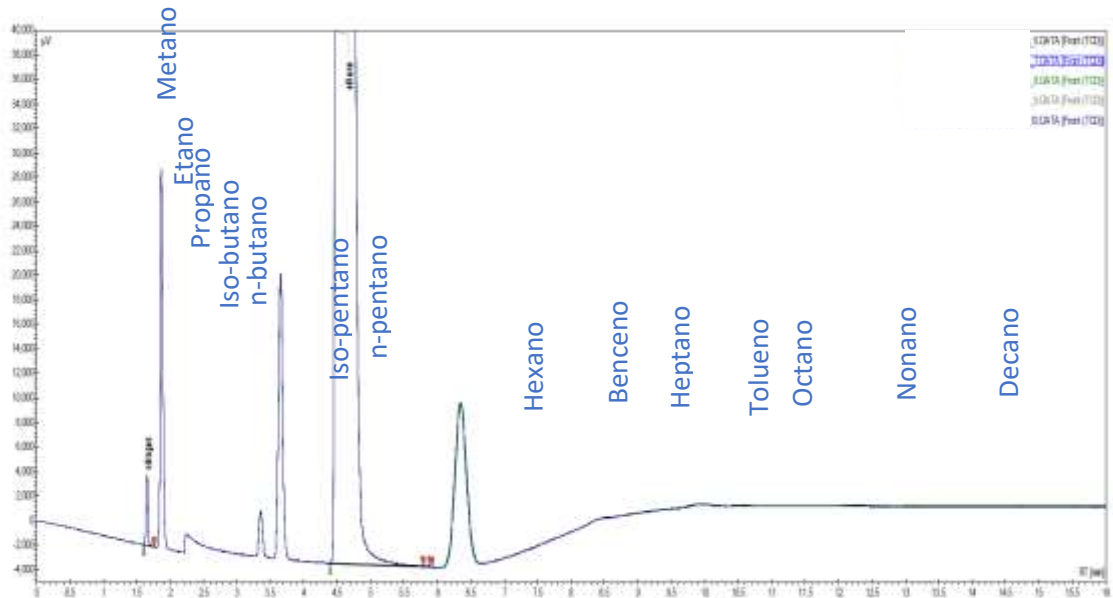
Figura 14: Cromatograma de los componentes del Estándar RM-41 Detector FID



Fuente: Software CompassCDS

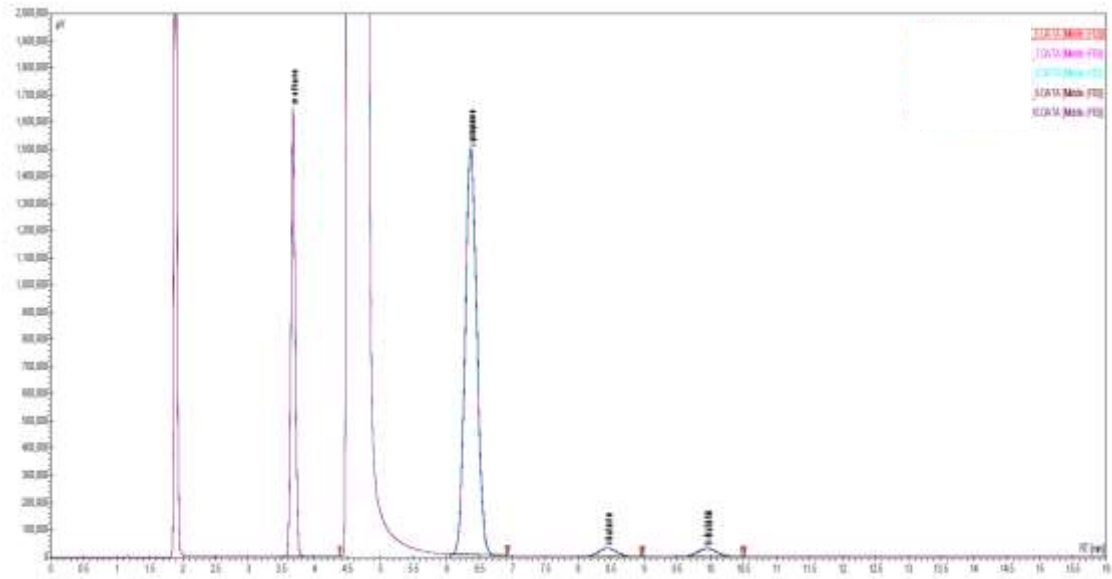
En la siguiente figura 15 y Figura 16 se muestran los cromatogramas representativos de estándar RM-43. La figura 15 Cromatograma obtenido del Detector TCD y la Figura 16 Cromatograma obtenido del Detector FID

Figura 15: Cromatograma de los componentes del Estándar RM-43 Detector TCD



Fuente: Software CompassCDS

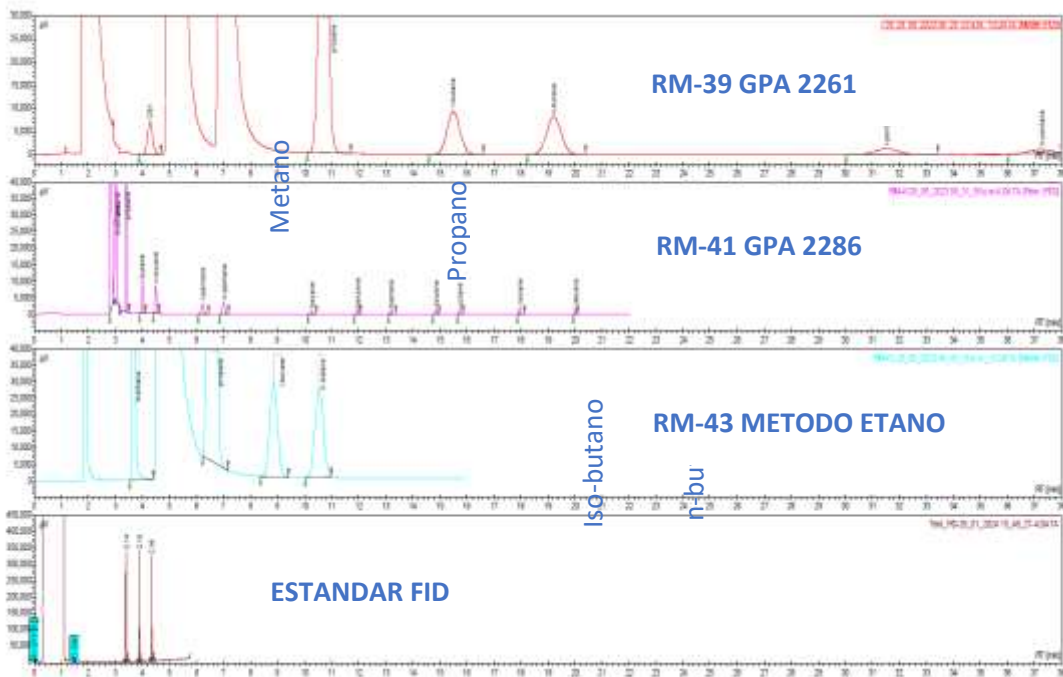
Figura 16: Cromatograma de los componentes del Estándar RM-43 Detector FID



Fuente: Software CompassCDS

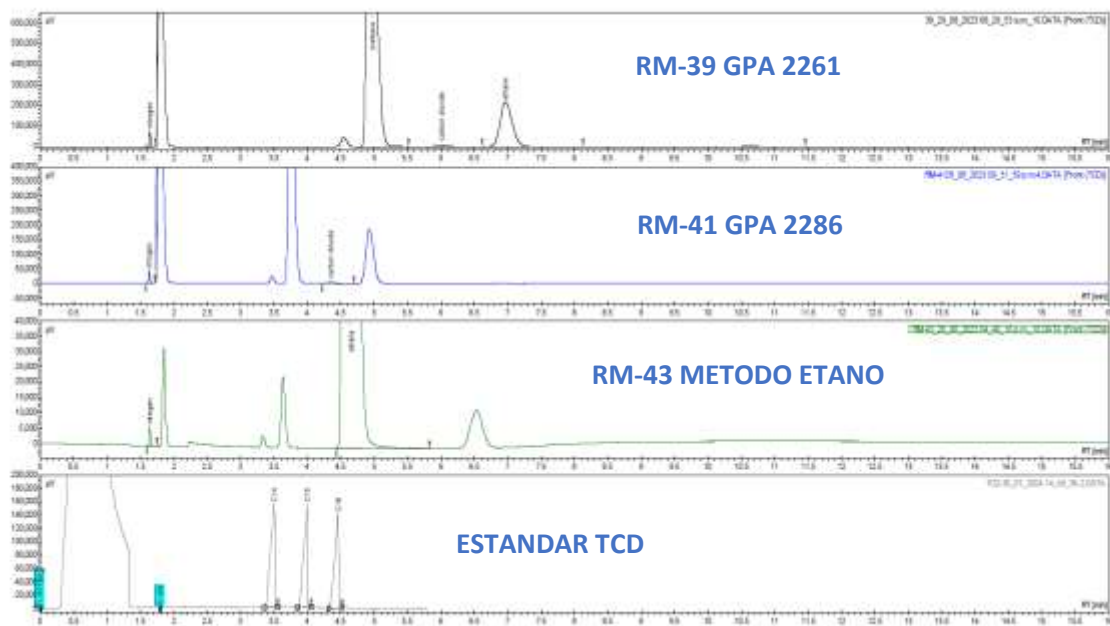
Comparación de grafica de los Cromatogramas de la Verificación Operacional
Convencional con La nueva Verificación Operacional

Figura 17: Cromatograma Estándar FID vs Cromatograma RM-39, RM-41 y RM.43



Fuente: Software CompassCDS

Figura 18: Cromatograma Estándar TCD vs Cromatograma RM-39, RM-41 y RM.43



Fuente: Software CompassCDS

5.3. Curvas de Calibración de la nueva Verificación Operacional

Para el calcula del R^2 , en la curva de calibración se toman un solo nivel y especificando al software de calculo que la línea pase por los puntos (0,0). Dado que cada muestra de referencia (RM) ha sido preparado con una concentración especifica de componentes de hidrocarburos sus %molares son fijos con una incertidumbre especificada en los certificados. Las Tablas 32, 33 y 34 muestran los datos utilizados para el cálculo respectivo.

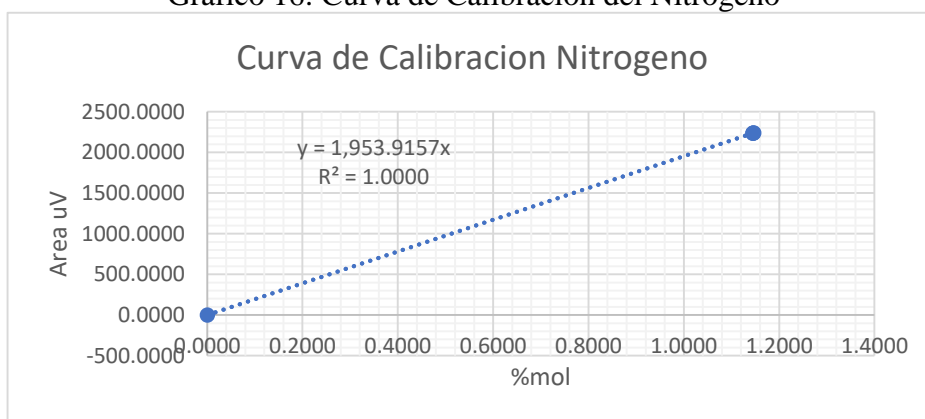
5.3.1. Curva de Calibración RM-39 Método GPA 2261

Tabla 32: Data de Áreas en μV y %Molar del RM-39

| Data | Curva de Calibracion RM-39 Metodo GPA 2261 | | | | | | | | | |
|--------------------|--|---------|------------|----------|--------------------|--------|-------------|---------|-----------|--------|
| | nitrogeno | | metano | | dióxido de carbono | | etano | | C6+ | |
| | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area |
| Punto (0,0) | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| RM-39_4 | 1.1450 | 2237.3 | 89.6360 | 300244.9 | 0.2386 | 1014.8 | 8.8928 | 44905.7 | 0.0020 | 1582.8 |
| RM-39_5 | 1.14490 | 2236.9 | 89.62080 | 300194.1 | 0.2389 | 1016.2 | 8.89440 | 44913.5 | 0.0020 | 1585.7 |
| RM-39_6 | 1.14630 | 2239.8 | 89.59420 | 300105.1 | 0.2386 | 1014.6 | 8.89180 | 44900.4 | 0.0020 | 1588.6 |
| R2 | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | |
| Data | Curva de Calibracion RM-39 Metodo GPA 2261 | | | | | | | | | |
| | propano | | iso-butano | | n-butano | | iso-pentano | | n-pentano | |
| | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area |
| Punto (0,0) | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| RM-39_4 | 0.0801 | 32522.0 | 0.0100 | 5200.3 | 0.0099 | 5189.2 | 0.0020 | 1322.4 | 0.0020 | 1332.5 |
| RM-39_5 | 0.0802 | 32560.6 | 0.0100 | 5195.4 | 0.0099 | 5190.5 | 0.0020 | 1333.3 | 0.0020 | 1340.9 |
| RM-39_6 | 0.0801 | 32522.7 | 0.0100 | 5200.5 | 0.0099 | 5192.7 | 0.0020 | 1337.8 | 0.0020 | 1338.1 |
| R2 | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | | 0.9999 | | 1.0000 | |

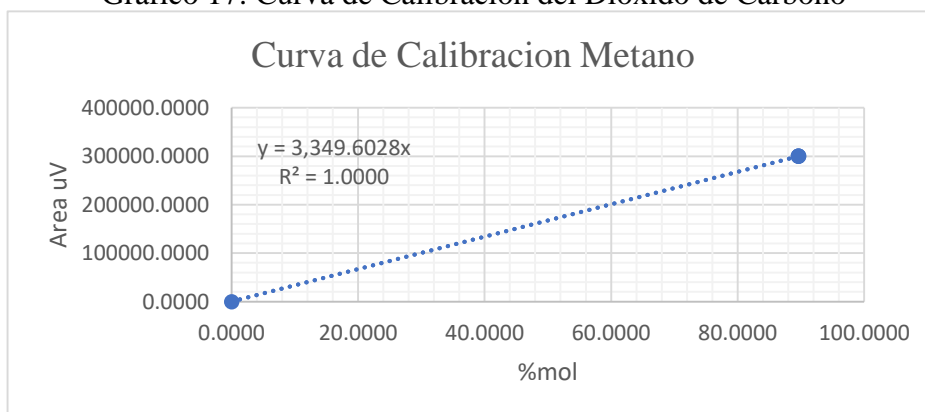
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 16: Curva de Calibración del Nitrógeno



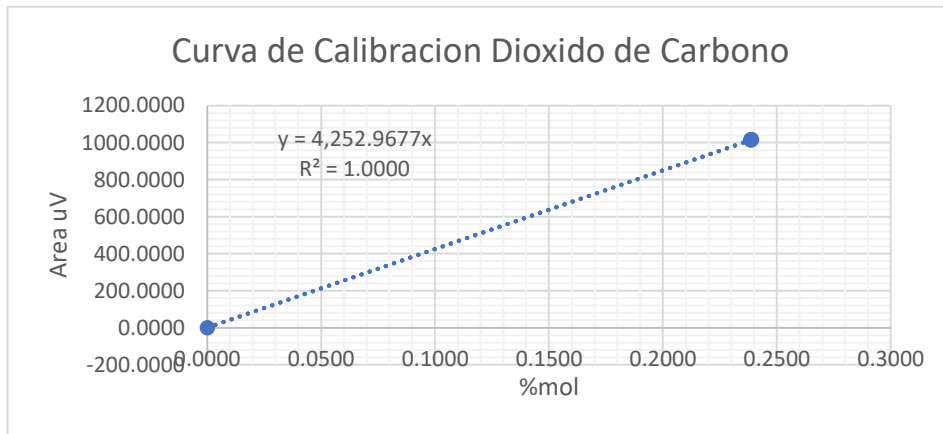
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 17: Curva de Calibración del Dióxido de Carbono



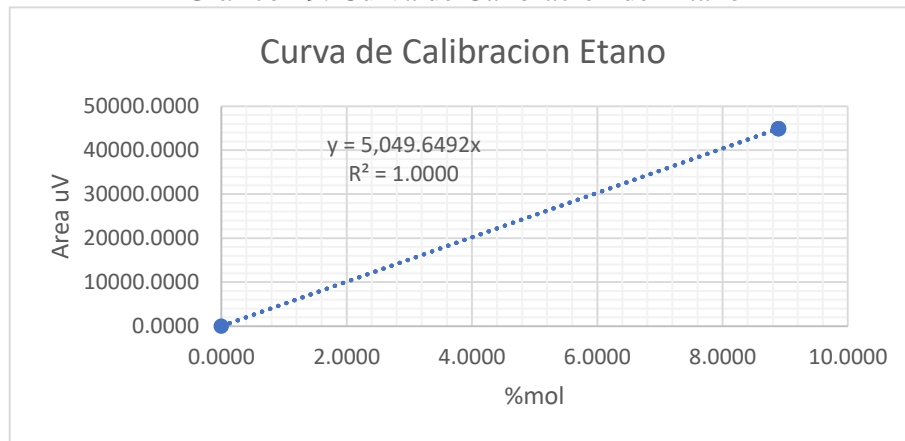
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 18: Curva de Calibración del Metano



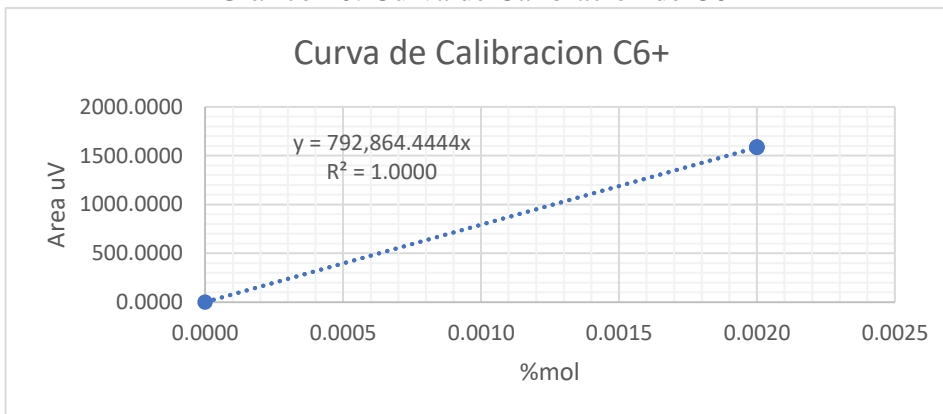
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 19: Curva de Calibración del Etano



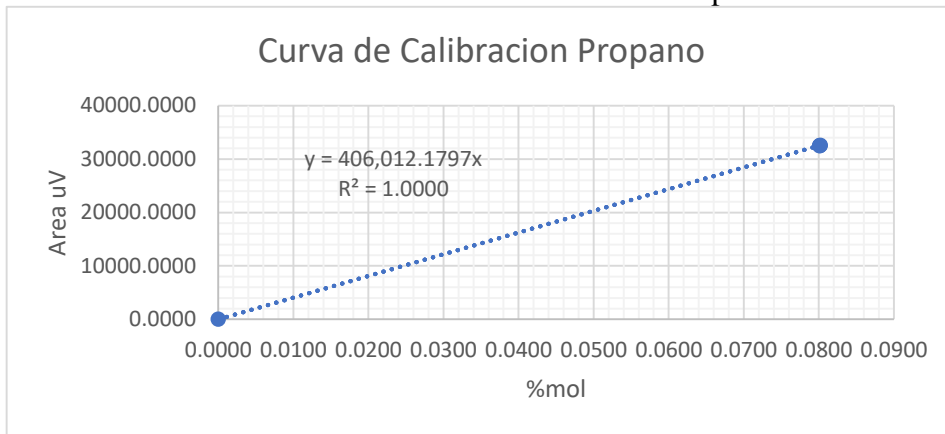
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 20: Curva de Calibración de C6+



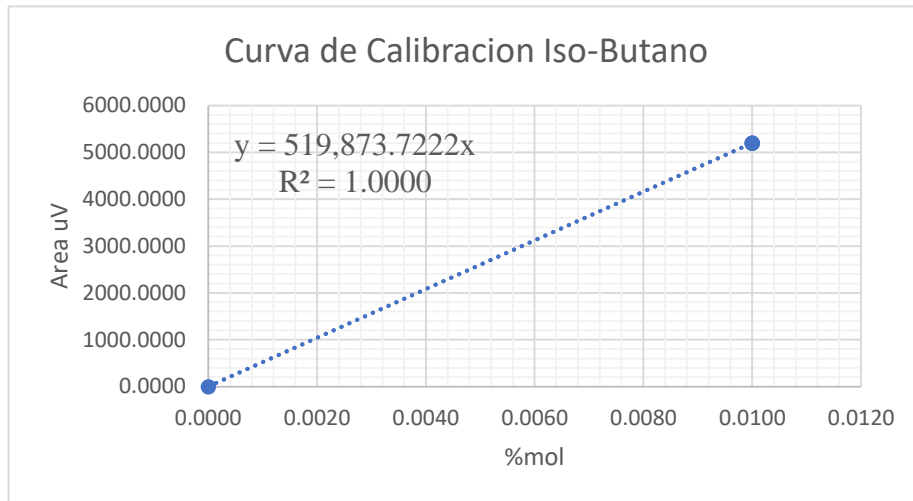
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 21: Curva de Calibración de Propano



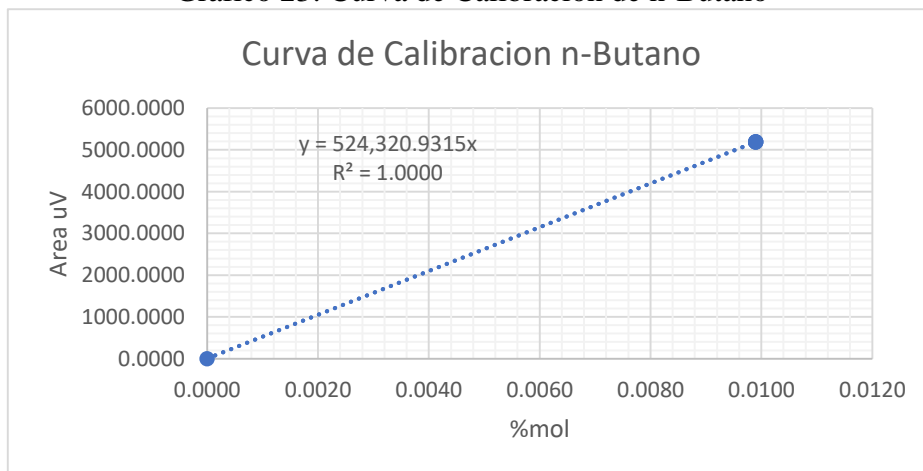
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 22: Curva de Calibración de Iso-Butano



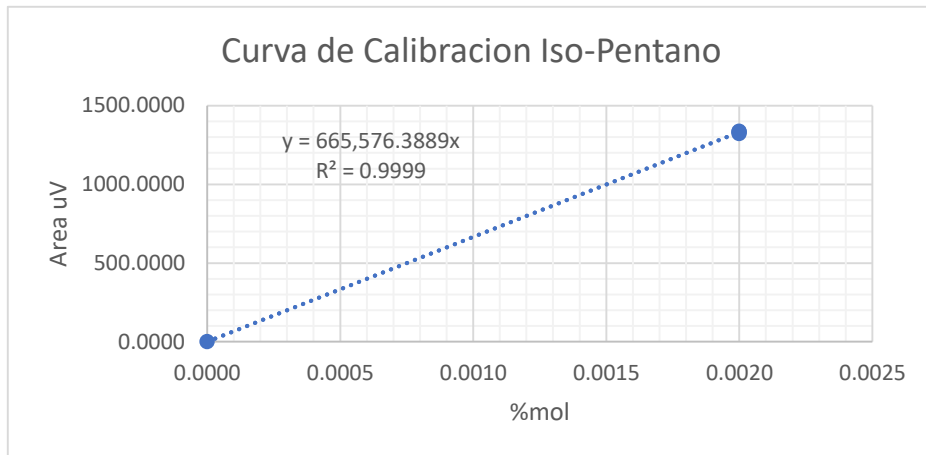
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 23: Curva de Calibración de n-Butano



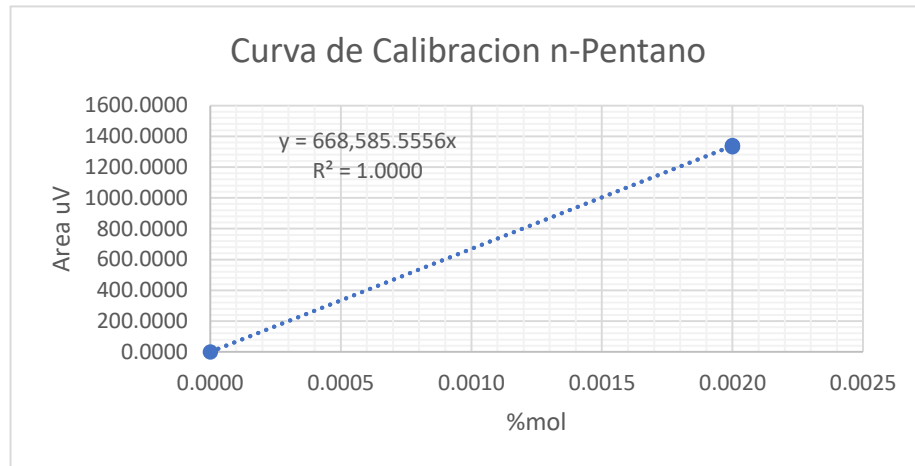
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 24: Curva de Calibración de Iso-Pentano



Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 25: Curva de Calibración de n-Pentano



Fuente: Software CompassCDS

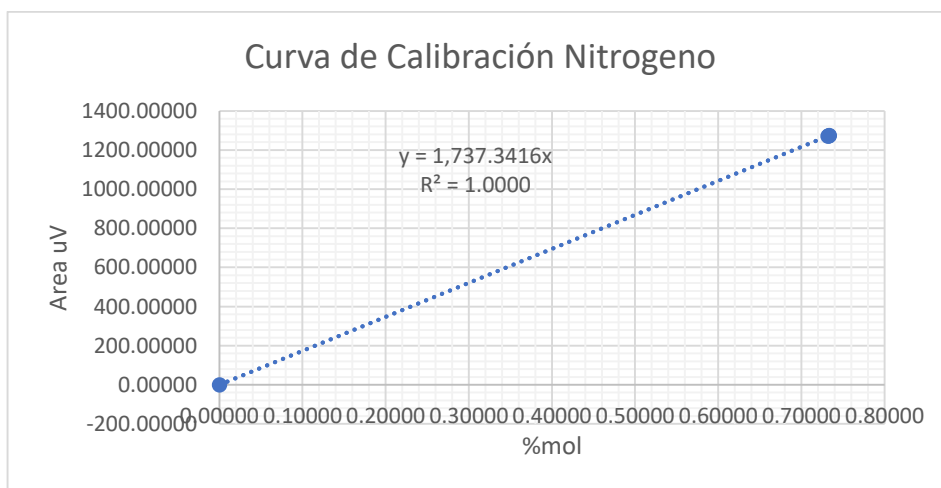
5.3.2. Curva de Calibración RM-41 Método GPA 2286

Tabla 33: Data de Áreas en μV y %Molar del RM-41

| Data | Curva de Calibracion RM-41 Metodo GPA 2286 | | | | | | | |
|-------------|--|----------|--------------------|---------|----------|-------------|-------------|------------|
| | nitrogeno | | dioxido de carbono | | metano | | etano | |
| | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area |
| Punto (0,0) | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| RM-41_2 | 0.73338 | 1274.135 | 0.23899 | 521.165 | 89.17528 | 1103154.783 | 9.94405 | 274328.933 |
| RM-41_3 | 0.73208 | 1271.872 | 0.23999 | 523.357 | 89.78035 | 1098269.233 | 9.91930 | 273646.050 |
| RM-41_4 | 0.73294 | 1273.365 | 0.24085 | 525.245 | 89.96338 | 1100533.433 | 9.92365 | 273766.167 |
| R2 | 1.0000 | | 1.0000 | | 0.9999 | | 1.0000 | |
| Data | propano | | iso-butano | | n-butano | | iso-pentano | |
| | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area |
| | Punto (0,0) | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| RM-41_2 | 0.088420 | 3886.593 | 0.01010 | 574.007 | 0.010140 | 577.097 | 0.00507 | 360.068 |
| RM-41_3 | 0.088419 | 3876.203 | 0.01008 | 573.078 | 0.010120 | 575.890 | 0.00504 | 358.540 |
| RM-41_4 | 0.088260 | 3879.518 | 0.01009 | 573.753 | 0.010120 | 575.815 | 0.00504 | 358.120 |
| R2 | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | |
| Data | n-pentano | | hexano | | benzeno | | heptano | |
| | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area |
| | Punto (0,0) | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| RM-41_2 | 0.00504 | 357.213 | 0.00101 | 86.688 | 0.00100 | 84.862 | 0.00101 | 100.877 |
| RM-41_3 | 0.00503 | 356.140 | 0.00101 | 86.373 | 0.00100 | 84.740 | 0.00099 | 99.493 |
| RM-41_4 | 0.00502 | 355.997 | 0.00101 | 85.910 | 0.00100 | 84.958 | 0.00100 | 100.437 |
| R2 | 1.0000 | | 0.9999 | | 1.0000 | | 1.0000 | |
| Data | tolueno | | octano | | nonano | | decano | |
| | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area |
| | Punto (0,0) | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 |
| RM-41_2 | 0.00100 | 99.047 | 0.00099 | 113.117 | 0.00100 | 127.475 | 0.00099 | 140.697 |
| RM-41_3 | 0.00100 | 98.403 | 0.00099 | 113.303 | 0.00100 | 127.247 | 0.00099 | 140.735 |
| RM-41_4 | 0.00100 | 99.183 | 0.00099 | 113.662 | 0.00100 | 127.663 | 0.00099 | 141.445 |
| R2 | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | |

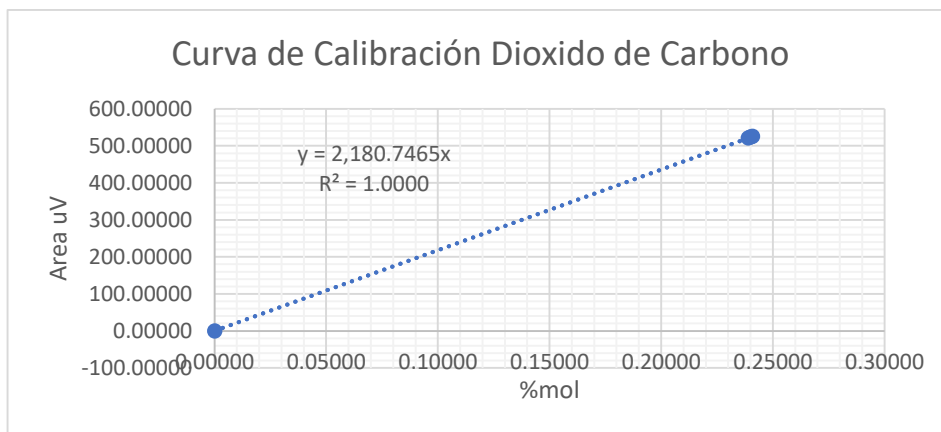
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 26 : Curva de Calibración de Nitrógeno



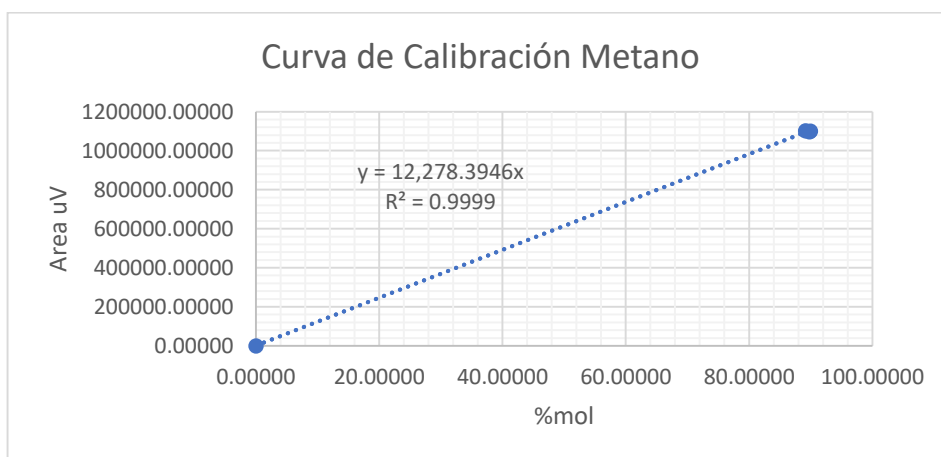
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 27: Curva de Calibración de Dióxido de carbono



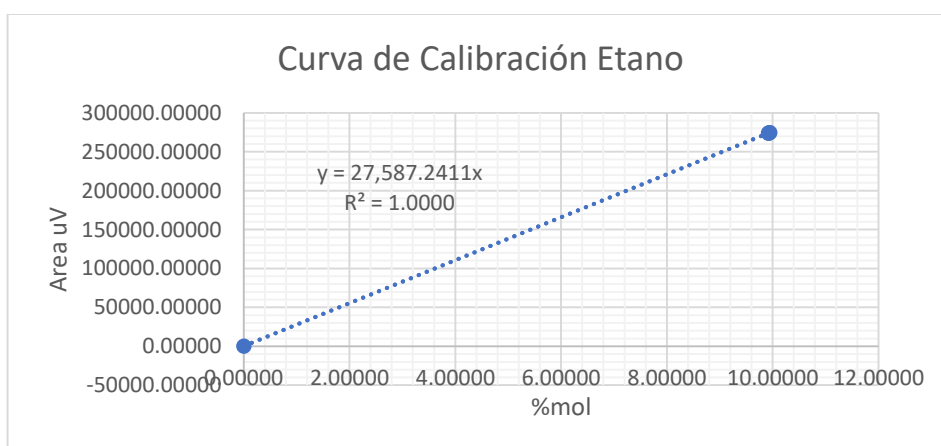
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 28: Curva de Calibración de Metano



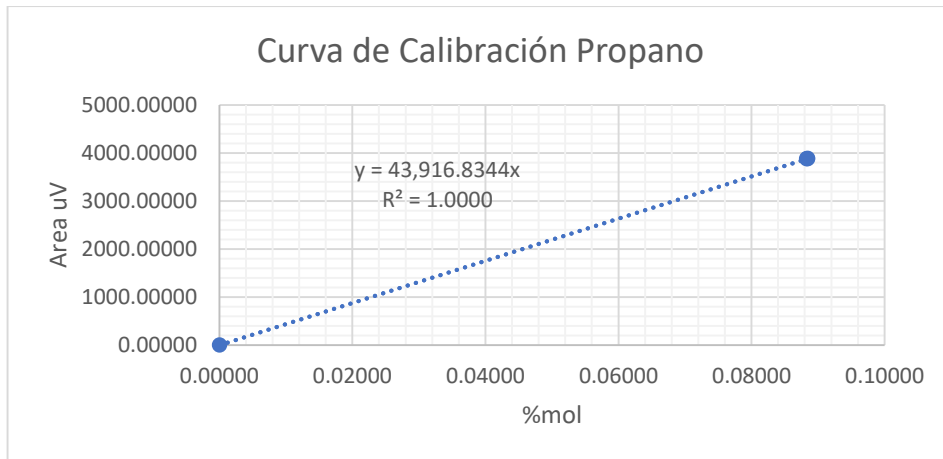
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 29: Curva de Calibración de Etano



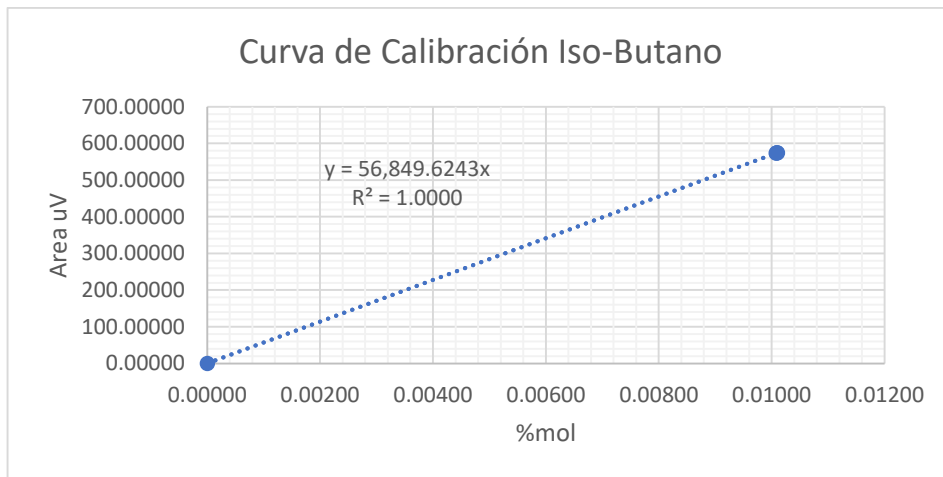
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 30: Curva de Calibración de Propano



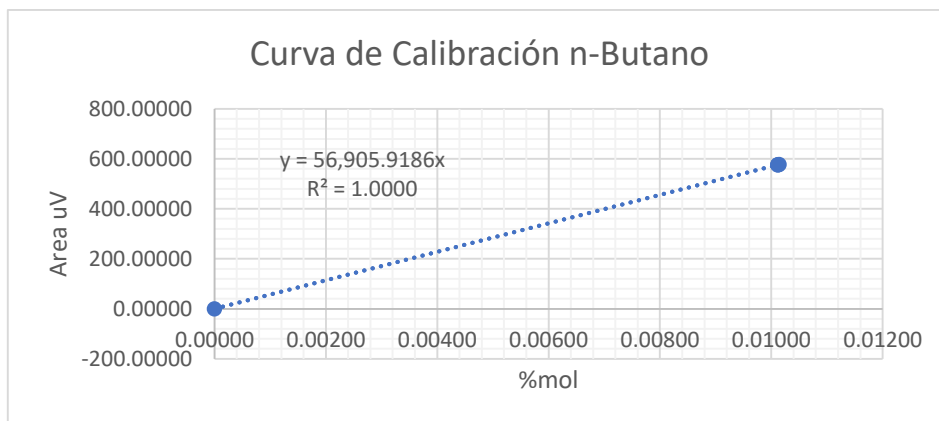
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 31: Curva de Calibración de Iso-Butano



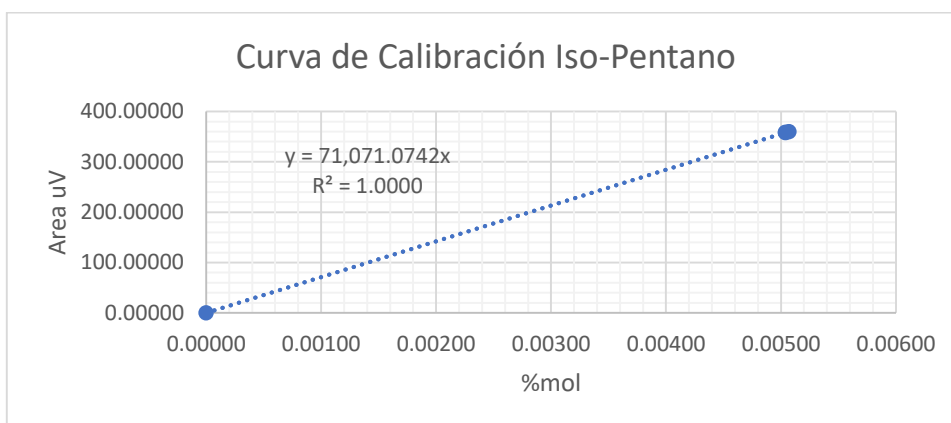
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 32: Curva de Calibración de n-Butano



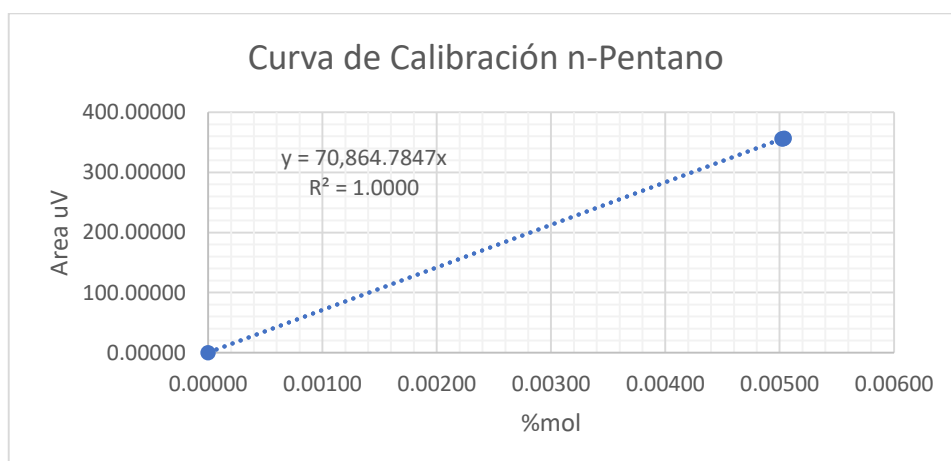
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 33: Curva de Calibración de Iso-Pentano



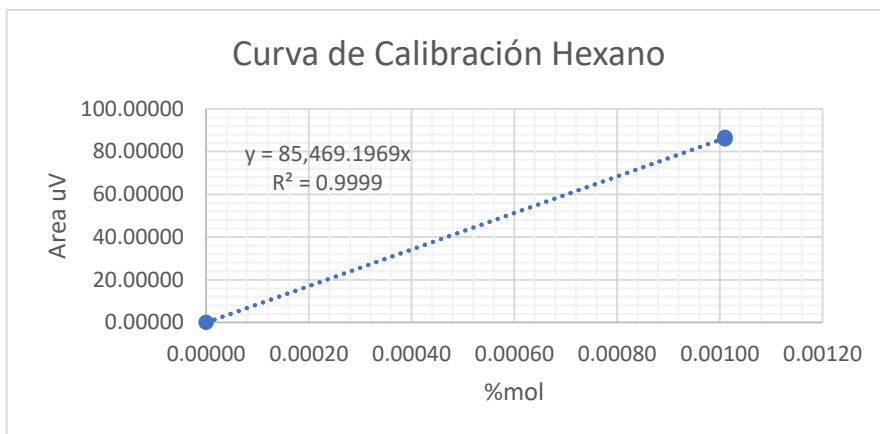
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 34: Curva de Calibración de N-Pentano



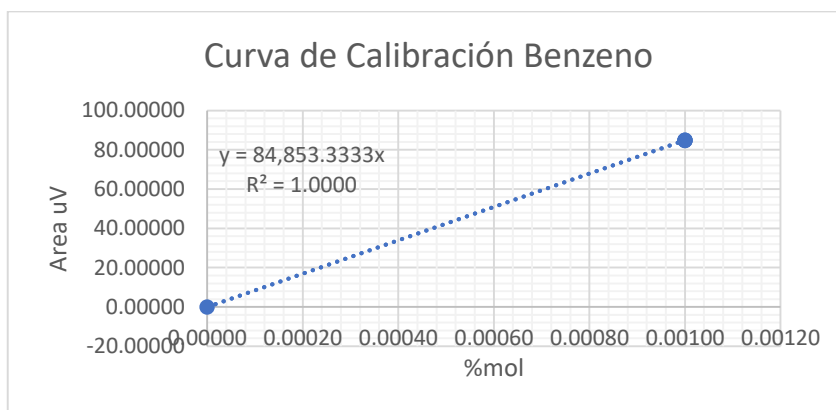
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 35: Curva de Calibración de Hexano



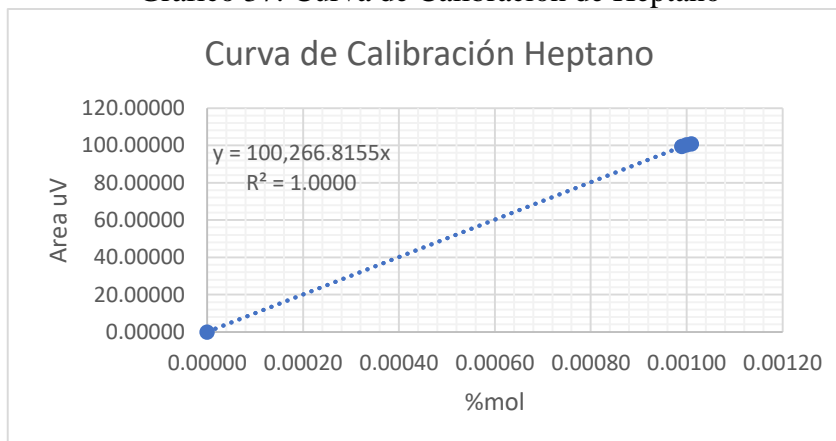
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 36: Curva de Calibración de Benceno



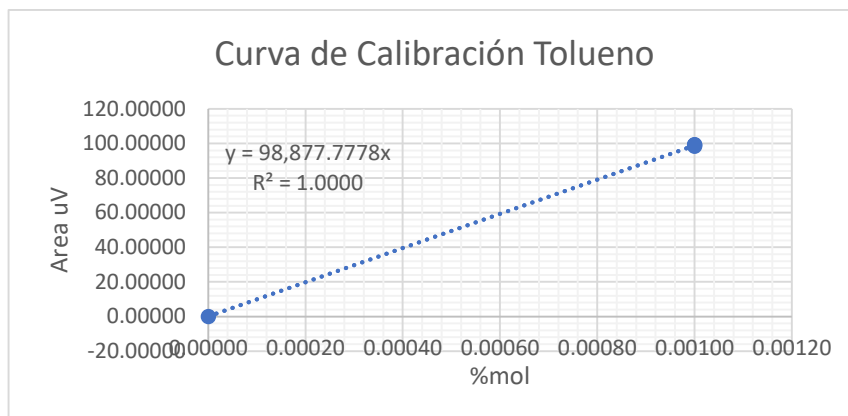
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 37: Curva de Calibración de Heptano



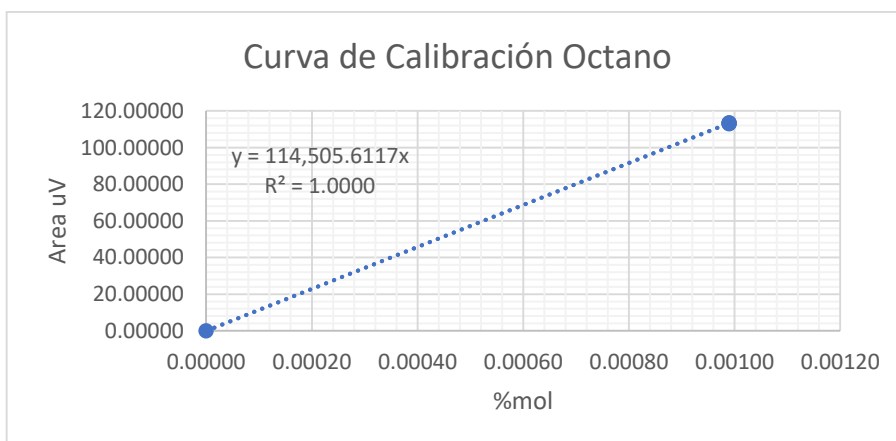
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 38: Curva de Calibración de Tolueno



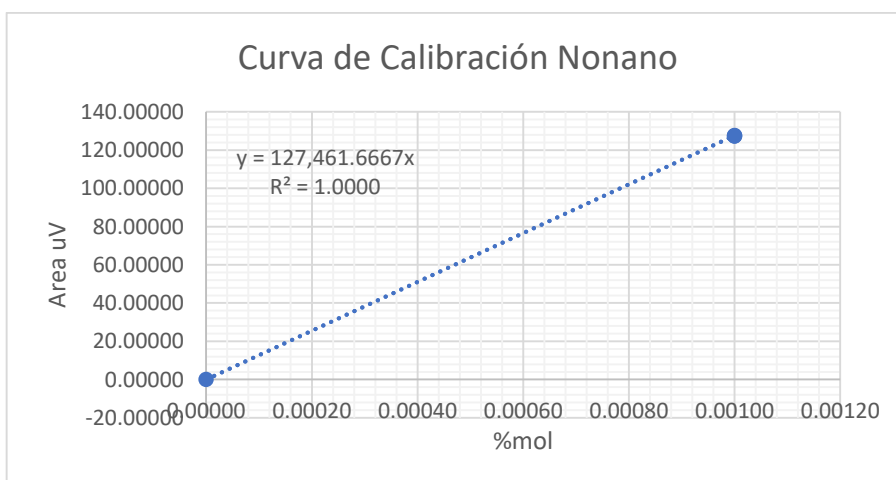
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 39: Curva de Calibración de Octano



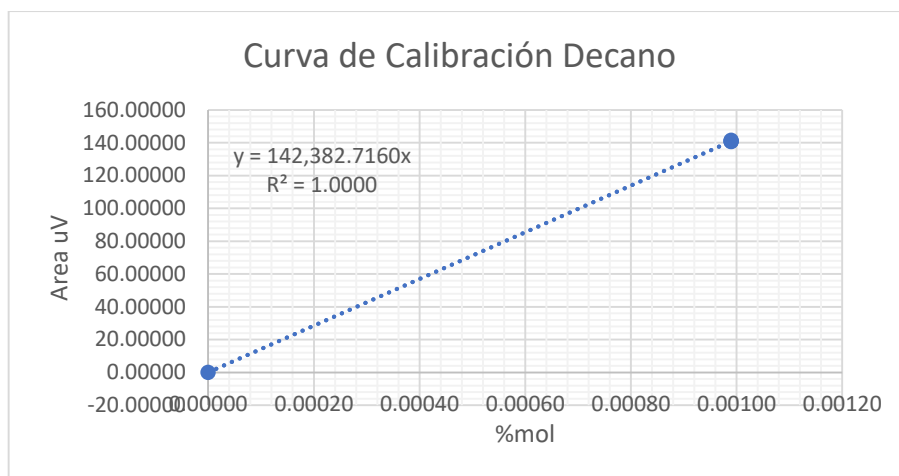
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 40: Curva de Calibración de Nonano



Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 41: Curva de Calibración de Decano



Fuente: Software CompassCDS

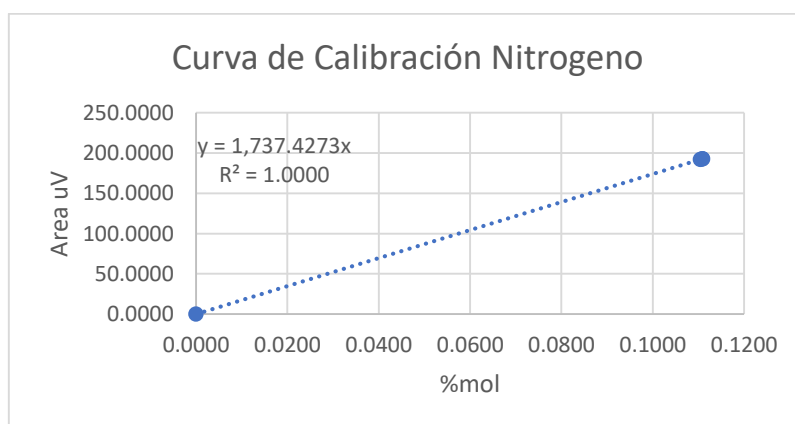
5.3.3. Curva de Calibración RM-43 Método Etano

Tabla 34: Data de Áreas en μ V y %Molar del RM-43

| Data | Curva de Calibración RM-43 Metodo Etano | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---|--------|----------|----------|---------|----------|---------|----------|------------|--------|----------|--------|
| | nitrogeno | | etano | | metano | | propano | | iso-butano | | n-butano | |
| | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area | % Mol | Area |
| Punto (0,0) | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| RM-43_8 | 0.11043 | 191.9 | 98.56760 | 244883.0 | 1.00455 | 121937.4 | 0.85230 | 308911.5 | 0.01993 | 9288.9 | 0.02103 | 9846.8 |
| RM-43_9 | 0.11086 | 192.6 | 98.45651 | 244681.4 | 1.00604 | 122118.2 | 0.85368 | 309410.3 | 0.01995 | 9296.4 | 0.02107 | 9864.2 |
| RM-43_10 | 0.11098 | 192.8 | 98.50294 | 244796.8 | 1.00562 | 122067.6 | 0.85318 | 309227.6 | 0.01993 | 9286.0 | 0.02105 | 9854.5 |
| R2 | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | | 1.0000 | |

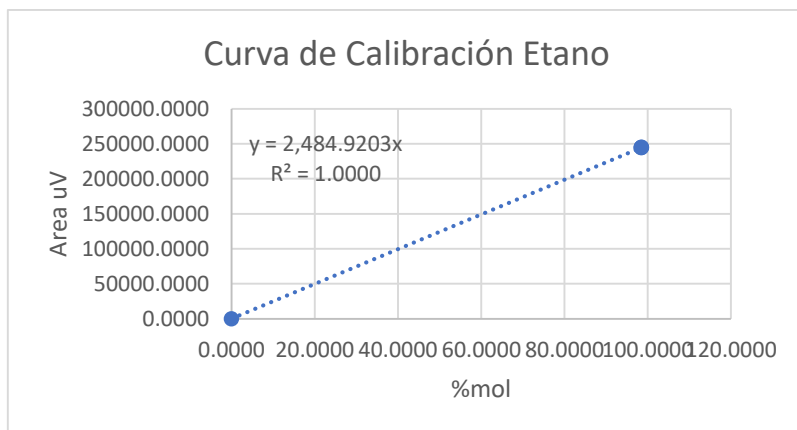
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 42: Curva de Calibración de Nitrógeno



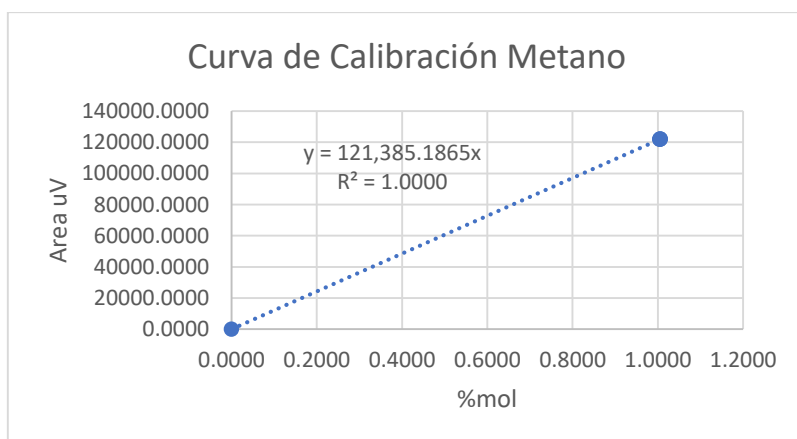
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 43: Curva de Calibración de Etano



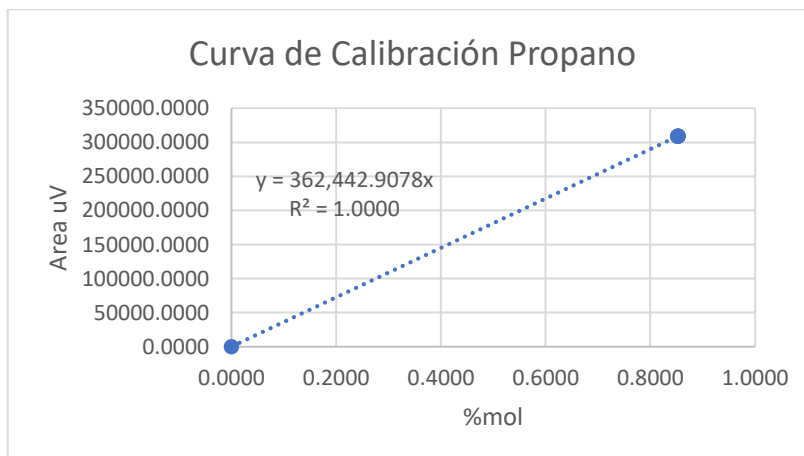
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 44: Curva de Calibración de Metano



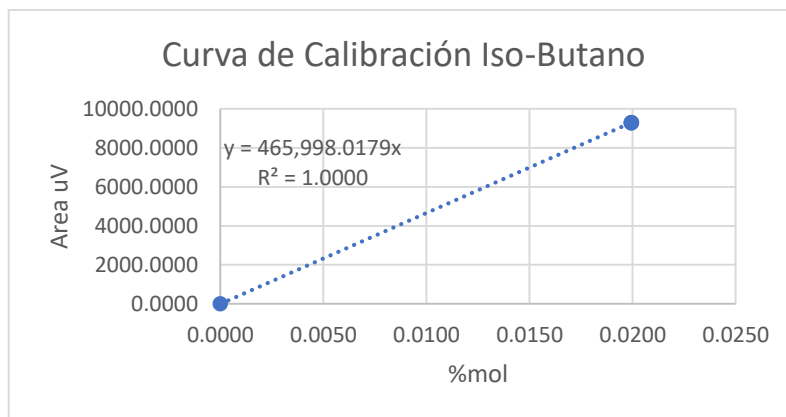
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 45: Curva de Calibración de Propano



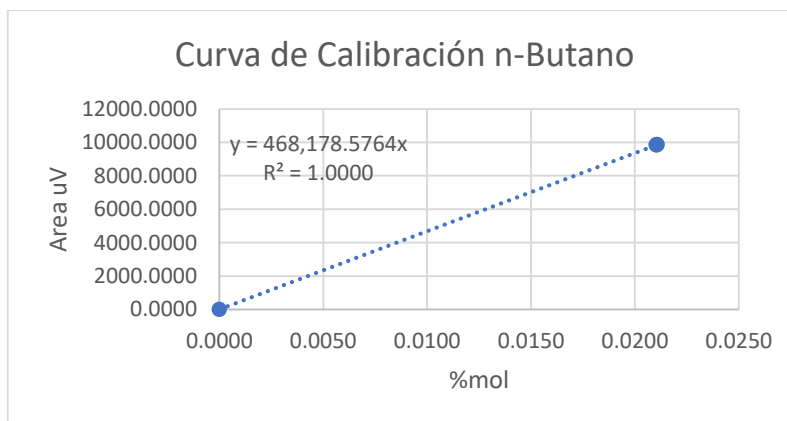
Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 46: Curva de Calibración de Iso-Butano



Fuente: Software CompassCDS

Gráfico 47: Curva de Calibración de n-Butano



Fuente: Software CompassCDS

5.4. Validación de Resultados de cada Método aplicado a la nueva Verificación Operacional

De los análisis tomados para la repetibilidad (%RSD), se toman dos como muestra 1 (M1) y muestra 2 (M2), para la evaluación con la tabla de certificados del RM-39, 42 y 43

Tabla 35: Validación de Resultados de M1 Y M2 del Método GPA2261

| Validacion de Resultados M1 Y M2 con el estándar RM 39 | | | | | | |
|--|-----------------------------|-------------------------|-------------|-------------|---------|---------|
| Componente | Valor de certificado (%mol) | Incertidumbre Analítica | Mínimo %mol | Máximo %mol | M1 %mol | M2 %mol |
| Nitrógeno | 1.1454 | 0.0017 | 1.1437 | 1.1471 | 1.1462 | 1.1457 |
| Dióxido De Carbono | 0.23871 | 0.00038 | 0.23833 | 0.23909 | 0.2388 | 0.2387 |
| Metano | 89.617 | 0.011 | 89.606 | 89.628 | 89.615 | 89.617 |
| Etano | 8.893 | 0.011 | 8.882 | 8.904 | 8.8934 | 8.8923 |
| Propano | 0.08009 | 0.00019 | 0.0799 | 0.08028 | 0.0802 | 0.0801 |
| Iso-Butano | 0.01 | 0.00012 | 0.00988 | 0.01012 | 0.01 | 0.01 |
| n-Butano | 0.0099 | 0.00012 | 0.00978 | 0.01002 | 0.0099 | 0.0099 |
| Iso-Pentano | 0.002015 | 0.000055 | 0.00196 | 0.00207 | 0.02 | 0.02 |
| n-Pentano | 0.002016 | 0.000055 | 0.00196 | 0.00207 | 0.02 | 0.02 |
| n-Hexano | 0.00199 | 0.00006 | 0.00193 | 0.00205 | 0.02 | 0.02 |

Fuente: Software CompassCDS

■ No pasa ■ Pasa

Tabla 36: Validación de Resultados de M1 Y M2 del Método GPA2286

| Validacion de Resultados M1 Y M2 estándar RM 41 | | | | | | |
|---|-----------------------------|-------------------------|-------------|-------------|---------|---------|
| Componente | Valor de certificado (%mol) | Incertidumbre Analítica | Mínimo %mol | Máximo %mol | M1 %mol | M2 %mol |
| Nitrógeno | 0.7328 | 0.0023 | 0.7305 | 0.7351 | 0.7329 | 0.7355 |
| Dióxido De Carbono | 0.23994 | 0.0008 | 0.2391 | 0.24074 | 0.2393 | 0.2422 |
| Metano | 88.973 | 0.021 | 88.952 | 88.994 | 88.993 | 88.976 |
| Etano | 9.929 | 0.025 | 9.904 | 9.954 | 9.9099 | 9.9214 |
| Propano | 0.08829 | 0.00029 | 0.088 | 0.08858 | 0.0882 | 0.0882 |
| Iso-Butano | 0.01009 | 0.00045 | 0.0096 | 0.01054 | 0.0101 | 0.0101 |
| n-Butano | 0.01013 | 0.00045 | 0.0097 | 0.01058 | 0.0101 | 0.0101 |
| Iso-Pentano | 0.00505 | 0.00013 | 0.0049 | 0.00518 | 0.005 | 0.005 |
| n-Pentano | 0.00503 | 0.00013 | 0.0049 | 0.00516 | 0.005 | 0.0051 |
| n-Hexano | 0.00101 | 0.00011 | 0.0009 | 0.00112 | 0.001 | 0.001 |
| Benceno | 0.001 | 0.00006 | 0.0009 | 0.00106 | 0.001 | 0.001 |
| n-Heptano | 0.001 | 0.00006 | 0.0009 | 0.00106 | 0.001 | 0.001 |
| Tolueno | 0.001 | 0.00006 | 0.0009 | 0.00106 | 0.001 | 0.001 |
| n-Octano | 0.00099 | 0.00006 | 0.0009 | 0.00105 | 0.001 | 0.001 |
| n-Nonano | 0.001 | 0.00006 | 0.0009 | 0.00106 | 0.001 | 0.001 |
| n-Decano | 0.00099 | 0.00006 | 0.0009 | 0.00105 | 0.001 | 0.001 |

Fuente: Software CompassCDS

■ No pasa ■ Pasa

Tabla 37: Validación de Resultados de M1 Y M2 del Método Etano

| Validacion de Resultados estándar RM 43 | | | | | | |
|---|-----------------------------|-------------------------|-------------|-------------|---------|---------|
| Componente | Valor de certificado (%mol) | Incertidumbre Analítica | Mínimo %mol | Máximo %mol | M1 %mol | M2 %mol |
| Nitrógeno | 0.1106 | 0.0017 | 0.1089 | 0.1123 | 0.1109 | 0.1119 |
| Metano | 1.005 | 0.0074 | 0.9976 | 1.0124 | 1.0047 | 1.0048 |
| Etano | 97.989 | 0.017 | 97.972 | 98.006 | 97.989 | 97.989 |
| Propano | 0.8544 | 0.005 | 0.8494 | 0.8594 | 0.854 | 0.853 |
| Iso-Butano | 0.01994 | 0.00051 | 0.01943 | 0.02045 | 0.02 | 0.02 |
| n-Butano | 0.02105 | 0.00051 | 0.02054 | 0.02156 | 0.0211 | 0.021 |

Fuente: Software CompassCDS

■ No pasa
 ■ Pasa

6. DISCUSIÓN

El proceso de verificación Operacional Convencional para un Cromatógrafo de gases 456-GC (Analizador de gas natural) consiste en usar estándar de detectores específicamente el estándar FID y TCD (Muestra líquida), además de una columna de 15 metros. Se realiza solamente pruebas de repetibilidad de cinco inyecciones consecutivas, donde se evalúan el área de pico, altura y tiempo de retención. Para la evaluación de la variabilidad entre los datos se procede a realizar la estadística de %RSD (desviación estándar relativa), donde se compara los porcentajes obtenidos con los límites que indica fábrica los cuales son $\%RSD \leq 5\%$ para área de pico, $\%RSD \leq 2\%$ para altura y $\%RSD \leq 0.5\%$ para tiempo de retención.

El proceso de la nueva verificación operacional para un analizador de gas natural 456-GC- Sion, consiste en emplear los estándares de análisis RM (Muestra de referencia RM39, RM41 y RM43) con sus respectivas metodologías (GPA 2261, GPA 2286 y

ETANO). Dicho proceso de verificación emplea las mismas columnas instaladas en el equipo. Las pruebas que se realizan también son en base a cinco inyecciones consecutivas para cada metodología para evaluar la repetibilidad, área de pico, altura, tiempo de retención y la calibración de método. La estadística utilizada para medir la variabilidad entre datos es el %RSD, donde los límites son especificados por el cliente los cuales son $\%RSD \leq 1\%$ para área de pico, $\%RSD \leq 2\%$ para altura, $\%RSD \leq 0.5\%$ para tiempo de retención y Coeficiente de determinación $R^2 \geq 0.999$. Este proceso evalúa también el correcto funcionamiento de Analizador de gas natural a nivel del detector, puerto de inyección y además del funcionamiento de las columnas de trabajo, válvulas que toman la muestra gaseosa.

Al compara ambas metodologías de Verificación Operacional, los resultados de %RSD para el área de pico, altura y tiempo de retención, están dentro de los límites determinados por fábrica y cliente, Tabla 15. Se resalta que rango %RSD en área de pico por parte fábrica tiene más margen en la variación de resultados ya que permite un %RSD de 5% mientras que por parte del cliente es 1%. Este margen de 5%RSD se debe a que se realiza inyecciones manuales en repeticiones y el 1%RSD al ser un sistema automático de inyección. Al evaluar los resultados ambas verificaciones operacionales los valores de área están inferiores al 1% RSD determinado que la variación entre áreas es pequeña.

Al evaluar la diferencia de área entre los hidrocarburos reportados en la verificación convencional con respecto los hidrocarburos de la nueva verificación operacional, se observan que las áreas de los componentes iso- butano a decano son pequeños en comparación a C14, C15 y C16. Además, el área de este componente mencionado en la nueva verificación operacional al ser pequeñas áreas esto se ve reflejado al calcular el %RSD. Por ejemplo, en el RM-41 los componentes iso-butano en adelante hasta decano

al tener áreas de pequeñas de aprox. 500 $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ el %RSD muy variable llegando en el decano a un valor de %RSD = 0.99 cercano al límite de aceptación, se puede apreciar en la gráfica 10.

Al analizar y compara los Cromatogramas de la verificación convencional y nueva verificación operacional en los detectores FID y TCD. Resalta principalmente el tiempo de análisis entre ambas verificaciones, las alturas de los picos de interés y el tiempo de retención. Como se observa en la Figura 17 y 18 los picos de interés de la verificación operacional convencional en el FID y TCD la elución es en 5.8 min, mientras que en la nueva verificación operacional el tiempo de elución de los componentes 3 a 6 más que la verificación convencional. Con respecto a la diferencia de altura los de la verificación convencional en el FID Y TCD son aproximadamente FID 350000 μV y 180000 μV respectivamente en comparación con algunos componentes de la nueva verificación operacional donde los valores de altura van a un máximo de 5000 μV . disminuyendo. Estas diferencias resaltan que la verificación operacional convencional no es adecuada al querer evaluar adecuadamente los hidrocarburos reportados en la nueva verificación operacional. Limitando su rango de trabajo.

En la generación y cálculo de la curva de calibración se suele tomar mínimo tres puntos sin contar el puente cero, estableciendo una curva de calibración con 3 niveles. Este tipo de curva de calibración no se utiliza para realizar una curva de calibración para una muestra de referencia (RM) en un analizador de gas natura 456-GC, en la cual dado del estándar RM, contiene una concentración determinada de los hidrocarburos presentes no es posible realizar mas de un solo nivel y el punto cero, como se pueden observar en la Tablas 32, 33 y 34 que muestra los valores tomados para el caculo del R^2 tomando muestras por repeticiones de tres.

En el proceso de calibración de los métodos de la nueva verificación operacional el software CompaasCDS, tiene una facilidad de manejo de los resultados y de la interpretación de los datos de área y % mol, Tabla 23, 26 y 29 obtenidos, se toma tres valores consecutivos los cuales se emplean para realizar la curva de calibración, el software a ser dedicación para este tipo de análisis ayuda en el cálculo estadístico donde se busca un coeficiente de determinación $R^2 \geq 0.999$. Este proceso de realizar la curva de calibración se realiza con un solo nivel y el nivel 0, al observar las tablas 32, 33 y 34 obtenidos se muestra resultados de $R^2 = 1.0000$, este vendría a ser un resultado ideal ya que el software compassCDS redondea el valor cuando es muy cercano a 1.000. Para validar que la calibración realiza sea correcta y adecuada se procede a reprocesar las dos cromatogramas o datas que no se tomaron para realizar la curva de calibración y se compara con los valores del Certificado de muestra referencial RM, las cuales se observan en las tablas 35, 36 y 37. Al evaluar los % molares de las datas no tomadas en la calibración y comparar con el certificado, dichos valores se encuentran dentro del límite mínimo-máximo, confirmando que el método empleado y la calibración realizada, se encuentra correctamente. Este paso realizado permite verificar todo es sistema está funcionando correctamente, dado que esta calibración se ve afectado por factores claros que son una repetibilidad adecuada, que la columna de trabajo resuelva correctamente y separe adecuadamente los picos permitiendo un cálculo adecuado de las áreas.

Finalmente, al realizar todo el proceso de la nueva verificación operacional brinda la información que el equipo está trabajando con normalidad y que sus componentes internos, como son las columna, detector y puerto de inyección estén trabajando adecuadamente. Se certifica que los resultados obtenidos están acordes con las demandas del cliente.

7. CONCLUSIONES

En vista de los resultados obtenidos y al compararlos entre la verificación operacional convencional y la nueva verificación operacional. Los resultados obtenidos de la Nueva Verificación Operacional son los más adecuados y específicos al evaluar el correcto funcionamiento de un Cromatógrafo de gases 456-GC Scion Analizador de gas natural al permitirnos realizar las validaciones con el método de análisis de cliente. Además de permitirnos evaluar el correcto funcionamiento de los componentes interno más la operabilidad de las metodologías de trabajo. La verificación operacional convencional al ser una verificación corta, limita mucho los resultados siendo un procedo no adecuado para un analizador de gas natural 456-GC Scion.

En conclusión, al comprar el área de pico, altura y tiempo de retención en ambas verificaciones operacional, evaluando los %RSD. La nueva verificación operacional destaca en ser la mejor metodología al verificar un cromatógrafo de gases 456-GC Scion al limitar los resultados 1%RSD en área, en altura 2%RSD y tiempo de retención 0.5%RSD, mientras que en la verificación operacional convencional tiene un margen mayor 5%RDS en área, dando mas error en resultados y permitiendo más variación entre datos obtenidos. Pero para una simple evaluación de la operabilidad del cromatógrafo de gases ambas metodologías son adecuadas como se puede observar en la Tablas 17-31 los resultados obtenidos se encuentran dentro de las especificaciones de fábrica y del cliente, Tabla 15.

En conclusión, al comprar los cromatogramas de ambas verificaciones operacionales, la nueva verificación operacional al utilizar la columna (30 metro) de análisis cotidiano permite análisis en un rango de 16 a 38 min según el método aplicado, mientras que en la verificación operacional convencional al usar una columna de 15 metros solo permite un

análisis de 5.8 min. Siendo la nueva verificación operacional una verificación mas completa y detallada al poder realizar un análisis amplio de componentes de hidrocarburos además de poder evaluar si cada método de análisis cumple con los requerimientos del cliente Tablas 17 y 18.

Finalmente, al realizar el cálculo de la curva de calibración y la validación respectiva de los resultados tomando como muestras los datos tomados en la repetibilidad. Dicha calibración difiere de la calibración normal donde se toma un mínimo de 3 puntos como referencia para el cálculo de la curva de calibración, ya que los valores tomados solo evalúan 1 solo nivel por tres repeticiones (Tablas 32, 33 y 34), esto se debe por el tipo de muestra la cual la gaseosa y no es factible realizar dilución de la misma. Se confirman que los resultados de las muestras $R^2=1.000$ están dentro del rango $R^2 \geq 0.999$ y los cálculos de %molar están dentro de los límites molares especificados en la certificación del estándar de muestra de referencia Tablas 35, 36 y 37. Esto resultados obtenidos certifican que los métodos utilizados en la nueva verificación operacional, están trabajando correctamente, además dar veracidad de que el equipo responde adecuadamente a los análisis realizados.

8. RECOMENDACIONES

- ❖ Antes de realizar cambio de columna, revisar las entradas del puerto de inyección y detector, por posibles fragmentos de ferrule que puedan causar contaminación u obstrucción internamente.
- ❖ Para equipos similares a los analizadores de gas natural, equipos los cuales trabajos y son dedicados solamente para un tipo de muestra en general, se recomendaría realizar la verificación utilizando el método de trabajo.
- ❖ Desde el punto profesional para el manejo y desarrollo de análisis en un cromatógrafo gases, es fundamental conocer las estructuras internas y funcionamiento. Además de un manejo del software control para operar el Cromatógrafo de Gases.
- ❖ En recomendación para los Químicos que incursionar en el área de manejo de cromatógrafo de gases cualquier sea el modelo o tipo, dichos cromatógrafos y software de control son sistemas fáciles de usar y con el conocimiento teórico de la cromatografía te permite desenvolverte al poder realizar e interpretar los resultados obtenidos, permitiéndote encontrar errores y puntos de mejoras ya sea al método de análisis o desarrollo de una nueva metodología de análisis.

9. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. McNair HM MJ. The Basic Gas Chromatography Nashville, TN, Estados Unidos de América: John Wiley & Sons; 1997.
2. Dean Rood .The Troubleshooting and Maintenance Guide for Gas Chromatographers. Fourth, Revised and Updated Edition. USA. 2007
3. SCION Instruments. Extended analysis of natural gas and natural gas liquids. [Online].; 2020. Available from: <https://scioninstruments.com/extended-analysis-of-natural-gas-and-natural-gas-liquids/>
4. Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN). Cromatografía de gases. Aviable from:https://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf.
5. Robert L. Grob, Eugene F. Barry. Modern practice of gas chromatography.—4th ed. ISBN 0-471-22983-0
6. Gas Producers Association. GPA 2261: Analysis of Natural Gas and Similar Gaseous Mixtures by Gas Chromatography. 40 CFR 75, Appendix F, Section 5.5.2. Aviable from: <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/004/gpa.2261-00.2000.pdf>.
7. Gas Producers Association. GPA 2286: Tentative Method of Extended Analysis for Natural Gas and Similar Gaseous Mixtures by Temperature Programmed Gas Chromatography. Adopted as Tentative Standard 1986.
8. Bruker Chemical Analysis B.V. 400-GC Series User Manual (436-GC/456-GC). 5015543rd ed. Netherlands; 2012.
9. Techcomp Latino S.A. Protocolo de Calificación de Operación y Calificación de Desempeño. DBA Scion Instruments.Marzo 2020.
10. Scion Instruments. APPLICATION NOTE AN129: Refinery Gas Analyzer. Available from: https://scioninstruments.com/wp-content/uploads/2021/12/AN0129-Rapid-RGA-Analyzer_Edit.pdf
11. Scion Instruments. Service Manual: 436-GC/456-GC Gas Chromatograph . BR501557 Rev B: February 2019.
12. Scion Instruments. Refinery Gas Analyzer: Optimized GC Analysis Solutions. Available from: <https://scioninstruments.com/wp-content/uploads/2020/11/GC-RGA-Brochure.pdf>.
13. Scion Instruments. AN085 Natural Gas System B: Analysis of Natural Gas and Natural Gas Liquids. Available from: <https://gcms.labrulez.com/paper/8722>.

10. ANEXO

Tabla 38. Operación de Variables

| Variable | Causalidad | Definición Conceptual | Definición operacional | Indicadores | Tipo y Escala | Rango |
|-------------------------|------------------------|--|---|------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Concentración | Variable independiente | Concentración de estándares de gas natural | Número de moles de analito por moles totales de muestra | (%mol/mol) | Cuantitativa discreta | *De acuerdo a la certificación |
| Tiempo | Variable independiente | Tiempo transcurrido de cada prueba ejecutada. | Tiempo de permanencia de los analitos en la columna cromatográfica | Minutos (tiempo) | Cuantitativa continua | *De acuerdo al método de análisis |
| R2 | Variable dependiente | R2 mide grado la aproximación a un modelo de regresión. | Coefficiente de correlación lineal entre el área del pico y la concentración de los estándares | Adimensional | Cuantitativa continua | $R2 \geq 0.999$ |
| RSD Área y alturas | Variable dependiente | La desviación estándar es una medida de la dispersión de los datos | Desviación estándar relativa de áreas y alturas en prueba de repetibilidad. | Adimensional | Cuantitativa continua | $\%RSD \leq 1\%$ |
| RSD Tiempo de retención | Variable dependiente | La desviación estándar es una medida de la dispersión de los datos | Precisión de los picos en relación al tiempo de retención | minutos | Cuantitativa continua | $\%RSD \leq 1\%$ |
| Validación | Variable dependiente | Comparación de datos obtenido con respecto a valores referenciales | Comparativa de resultado de análisis con el certificado del estándar gas natural, posterior a la calibración del método | (%mol/mol) | Cuantitativa continua | *De acuerdo a la certificación |