



**ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS DE
LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO**

HÉCTOR ALCIDES CONTRERAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Bucaramanga

2010



**ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS DE
LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO**

HÉCTOR ALCIDES CONTRERAS

Tesis de grado presentado como requisito parcial para optar el Título de Químico y
el Titulo de Ingeniero Químico

Dr. FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA

Director

M. Eng. CRISÓSTOMO BARAJAS FERREIRA

Director

Qco. ÁLVARO NÚÑEZ VARGAS

Tutor

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Bucaramanga

2010

AGRADECIMIENTOS

Inicialmente a mi mami, por trabajar durante toda su vida para que sus hijos pudiésemos estudiar y ser esa voz incondicional.

A mis hermanos, por su compañía, colaboración y voz de aliento para continuar estudiando.

A mi papá, por que sin su apoyo económico en la vida universitaria este sueño no sería una realidad.

A mis amigos de infancia, adolescencia y compañeros de universidad, porque siempre han creído en mí y me han apoyado.

A JAIME ALBERTO ACOSTA, como tributo a su memoria, para no olvidar la forma en que sus sueños se apagaron.

A Fernando Martínez Ortega, Químico, Dr., profesor de la Universidad Industrial de Santander, por enseñarme que si uno es capaz de entender un capítulo completo de un libro, uno sabe realmente sobre el tema tratado en él y se puede continuar con el siguiente capítulo; por creer en mis sueños y por aceptar a la distancia ser el director de la presente tesis ante la Escuela de Química.

A Crisóstomo Barajas Ferreira, Ingeniero Químico, M. Eng., profesor de la Universidad Industrial de Santander, por aceptar ser el director de la presente tesis ante la Escuela de Ingeniería Química.

A Cristian Blanco Tirado, Químico, Ph. D., profesor Universidad Industrial de Santander, por aceptar ser calificador de este trabajo de grado ante la Escuela de Química.

A Marianny Yajaira Combariza, Química, Ph. D., profesora Universidad Industrial de Santander, por aceptar ser calificadora de este trabajo de grado ante la Escuela de Química.

A Kevin Rosas, Ingeniero Químico, profesor Universidad Industrial de Santander, por aceptar ser calificador de este trabajo de grado ante la Escuela de Ingeniería Química.

A Álvaro Núñez Vargas, Químico Profesional Ecopetrol S.A, por aceptar ser mi tutor en la empresa, por toda la información bibliográfica suministrada y por sus enormes contribuciones y sugerencias para la realización de la presente tesis.

A Judith Roció Santa, Química Líder de la Coordinación Inspección de Calidad-Gerencia Refinería de Barrancabermeja, por asignarme el reto de la estimación de la incertidumbre de los métodos de ensayo implementados en la Coordinación y por creer en mis capacidades.

A ECOPETROL S. A., por el programa de Estudiante en Práctica Industrial y por facilitar todos los recursos para realizarla.

A la Universidad Industrial de Santander por formarme como profesional tanto en la Química como en la Ingeniería Química.

Al grupo de profesionales de la Coordinación Inspección de Calidad por sus valiosos aportes durante el desarrollo de la práctica y por aceptarme y reconocermelo como profesional.

A todos los Analistas, Técnicos, Supervisores y Personal de INARCON S. A. por enseñarme los procedimientos y equipos requeridos para realizar las mediciones, por permitirme enseñarles que es la estimación de la incertidumbre y por largas discusiones sobre las fuentes de incertidumbres de cada método.

A Diana Angarita, Química, Estudiante de Doctorado Universidad de Rovira i Virgili, por facilitarme el artículo original de Kragten J.

A Guillermo Restrepo Rubio, Químico, Ph. D., profesor Universidad de Pamplona, por su ejemplo, por introducirme en la Química Matemática y por sus incontables recomendaciones durante mi proceso de formación.

Al grupo de bioquímica teórica por discutir con ellos los fundamentos de la química cuántica y en especial por las discusiones sobre el principio de incertidumbre de Heisenberg.

A los estudiantes del curso de Estructuras y Enlaces, I y II del 2008 y I del 2009, por permitirme enseñarles el principio de incertidumbre de Heisenberg y las implicaciones teóricas y prácticas a que él conlleva.

Al Lic. En matemáticas Jaiver Rodríguez Herrera, Profesor Universidad Distrital Francisco José de Caldas, por enseñarme la Teoría de Conjuntos y Topología.

A la Sociedad colombiana porque sin sus aportes económicos nunca hubiese existido este trabajo de grado.

DEDICATORIA

*A mi mami, Gloria
por enseñarme que los sueños siempre se cumplen
cuando se trabaja con honestidad y cariño.*

*A mis hermanos Sandra, Manuel y Camilo
por aprender con ellos a tener muchos sueños.*

*A mis descendientes y sobrinos
Nathalia Andrea, Juan Camilo, Sara Sofía y aquellos que todavía no conozco
para que reconozcan el valor de los sueños
y luchan con honestidad y cariño para alcanzarlos
como yo lo he hecho.*

Héctor Alcides Contreras

TABLA DE CONTENIDO

		Pag.
1	INTRODUCCIÓN	18
2	MARCO TEÓRICO	21
2.1	LA MEDICIÓN	22
2.2	DEFINICIÓN DE INCERTIDUMBRE	22
2.3	JUSTIFICACIÓN DE ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE	23
2.4	INCERTIDUMBRE vs ERROR	24
2.5	PROCEDIMIENTO GENERAL PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE UNA MEDICIÓN [10-15]	25
2.6	HOJA DE CÁLCULO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE	26
2.7	HOJA DE CÁLCULO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE	26
2.8	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DEBIDA A UN MODELO MATEMÁTICO LINEAL	29
3	ANTECEDENTES	31
3.1	FORTALEZAS	31
3.2	NECESIDADES	31
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS	33
4.1	ACTIVIDADES REALIZADAS DURANTE LA PRÁCTICA INDUSTRIAL	33
4.4	METODOLOGÍA PARA LA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE UNA MEDICIÓN A TRAVÉS DE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN LINEAL	37
4.3	ALGORITMO EN VISUAL BASIC PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE CADA MÉTODO DE ENSAYO	36
4.4	METODOLOGÍA PARA LA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE	37

	UNA MEDICIÓN A TRAVÉS DE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN LINEAL	
4.5	MÉTODOS DE ENSAYO A LOS QUE SE LES ESTIMO LA INCERTIDUMBRE	39
5	CONCLUSIONES	41
6	RECOMENDACIONES	42
7	BIBLIOGRAFÍA	43
8	ANEXOS	49

LISTA DE GRÁFICAS

		pag
Gráfica 1	Pictograma de estimación de la incertidumbre	21
Gráfica 2	Procedimiento general para la estimación de la incertidumbre expandida de una medición	25
Gráfica 3	Organigrama interno del la Coordinación Inspección de Calidad.	27
Gráfica 4	Esquema general de la hoja de cálculo para la estimación de la incertidumbre	29
Gráfica 5	Procedimiento de la estimación de la incertidumbre de una medición a través de una curva de calibración lineal.	38
Gráfica 6	Procedimiento para la construcción de una curva de calibración y determinación de la concentración de una muestra por interpolación en la misma.	56
Gráfica 7	Esquema general de una curva de calibración lineal: ° Puntos de calibrado; • muestra de ensayo	58
Gráfica 8	Visualización del menú Datos y la pestaña Análisis de datos.	66
Gráfica 9	Selección de Regresión	66
Gráfica 10	Ventana de Regresión lineal	67
Gráfica 11	Diagrama de flujo del botón llamado INICIAR en la hoja de cálculo llamada ModeloLineal	70
Gráfica 12	Diagrama de flujo del botón llamado CALCULAR en la hoja de cálculo llamada ModeloLineal	71
Gráfica 13	Diagrama causa efecto para el método de ensayo SM 5520 método B	75
Gráfica 14	Diagrama de flujo del procedimiento para el método de ensayo SM 5520 método B	76
Gráfica 15	Diagrama de barras para el método de ensayo SM 5520 Método B	78
Gráfica 17	Diagrama de flujo del procedimiento para el método de ensayo ASTM D 512 método A	81
Gráfica 16	Diagrama causa efecto para el método de ensayo ASTM D 512 método A	80
Gráfica 18	Diagrama de barras para el método de ensayo ASTM D 512 Método A	84
Gráfica 19	Diagrama de flujo del procedimiento para el método de ensayo ASTM D 3230	86
Gráfica 20	Diagrama causa efecto para el método de ensayo ASTM D	87

	3230	
Gráfica 21	Curva de calibración lineal del instrumento de medición de sal en crudos	88
Gráfica 22	Diagrama de barras para el método de ensayo ASTM D 3230	91
Gráfica 23	Reporte de capacitación al personal de la Coordinación Inspección de Calidad	92

LISTA DE TABLAS

		Pag.
Tabla 1	Cuadro comparativo entre los conceptos de incertidumbre y error	24
Tabla 2	Funciones de distribución más utilizadas para convertir la incertidumbre, de una fuente de incertidumbre a incertidumbre estándar	52
Tabla 3	Datos de concentración de Cd y señal del espectrofotómetro de absorción atómica para la construcción de la curva de calibración para la determinación de Cd en vidrio cerámico	72
Tabla 4	Tabla 4 Valores de entrada para la hoja de cálculo el método de ensayo SM 5520 método B	77
Tabla 5	Resultados de la hoja de cálculo para el método de ensayo SM 5520 Método B	77
Tabla 6	Valores de entrada para la hoja de cálculo del método estándar ASTM D 512 método A	82
Tabla 7	Resultados de la hoja de cálculo para el método de ensayo ASTM D 512 Método A	83
Tabla 8	Concentración y señal de instrumento para la curva de calibración del instrumento de medición de sal en crudos por el método de ensayo D 3230.	87
Tabla 9	Resultados obtenidos al aplicar la metodología para la determinación de la incertidumbre de un modelo matemático lineal	89
Tabla 10	Valores de entrada para la hoja de cálculo del método de ensayo ASTM D 3230	89
Tabla 11	Resultados de la hoja de cálculo para el método de ensayo	90

	ASTM D 3230	
--	-------------	--

LISTA DE ANEXOS

		pag
ANEXO 1	PROCEDIMIENTO GENERAL PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE UN MÉTODO ANALÍTICO	49
ANEXO 2	PROCEDIMIENTO GENERAL PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE UNA MEDICIÓN A TRAVÉS DE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN LINEAL	56
ANEXO 3	INSTALACIÓN DEL COMPLEMENTO ANÁLISIS DE DATOS DE EXCEL	64
ANEXO 4	METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE A PARTIR DE UN MODELO MATEMÁTICO LINEAL	65
ANEXO 5	TABLA DE DATOS DEL EJEMPLO 5 PARA LA DETERMINACIÓN DE Cd EN VIDRIOS CERÁMICOS DE LA EURACHEM UTILIZANDO UNA CURVA DE CALIBRACIÓN LINEAL	72
ANEXO 6	CONTENIDO DE GRASAS Y ACEITES POR EL MÉTODO DE ENSAYO ESTÁNDAR SM 5520 MÉTODO B [23]	74
ANEXO 7	CONCENTRACIÓN DE CLORUROS POR EL MÉTODO DE ENSAYO ASTM D 512 MÉTODO A [24,25]	79
ANEXO 8	CONCENTRACIÓN DE SAL EXPRESADO COMO NaCl, MgCl ₂ y CaCl ₂ EN CRUDOS POR EL MÉTODO DE ENSAYO ASTM D 3230 [26,27]	85
ANEXO 9	ASISTENCIA A CAPACITACIÓN DE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE	92

RESUMEN

TITULO:

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO.*

AUTOR:

HÉCTOR ALCIDES CONTRERAS**‡

PALABRAS CLAVES

Incertidumbre, curva de calibración lineal, métodos analíticos, complementos de Excel, VisualBasic y petróleo.

DESCRIPCIÓN

La incertidumbre de la medición es un importante concepto metrológico, que asegura la calidad de los resultados de las pruebas en el laboratorio analítico moderno. Su papel en la química analítica, se espera que aumente paralelamente a los mayores requisitos de calidad. De hecho, es un requisito técnico de la norma ISO / IEC 17025.

Esta Tesis de Grado presenta la metodología desarrollada para la estimación de la incertidumbre de los métodos de ensayos realizados en la Coordinación Inspección de Calidad de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja-Ecopetrol S.A.

La metodología desarrollada para los métodos de ensayo se basó en la propuesta de la Guía, cuantificación de la incertidumbre en las mediciones analíticas, de la Eurachem, 2ª ed., que plantea que la incertidumbre asociada al resultado de una medición se puede obtener a partir de la hoja cálculo de J. Kragten. La metodología incluye un algoritmo en VisualBasic, sobre ambiente Excel que puede ser aplicado a los métodos de ensayo de la Refinería de Cartagena y del Instituto Colombiano del Petróleo.

De igual manera, se presenta la metodología para la estimación de la incertidumbre de una medición cuando esta es obtenida a partir de la interpolación en una curva de regresión lineal. La metodología utiliza el Complemento de Regresión de Excel y un algoritmo en Visual Basic.

Como ejemplos de aplicación de las metodologías propuestas y las hojas de cálculo desarrolladas se estimó la incertidumbre del contenido de grasas y aceites en aguas por el método SM 5520 método B, contenido de cloruros en aguas por el método ASTM D 512 método A y el contenido de sal en crudos por el método ASTM 3230.

Nota: Ningún algoritmo desarrollado en Visual Basic será mostrado en la presente Tesis de Grado.

*Proyecto de grado

** Facultad de ciencias, Escuela de Química, Director: Dr. Fernando Martínez Ortega. Tutor: Qco. Álvaro Núñez Vargas.

‡ Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería, Director: M. Eng. Crisóstomo Barajas Ferreira. Tutor: Qco. Álvaro Núñez Vargas.

ABSTRACT

TITLE:

ESTIMATE OF THE UNCERTAINTY OF ANALYTICAL METHODS OF THE PETROLEUM INDUSTRY.*

AUTHOR:

HECTOR A. CONTRERAS**‡

KEY WORDS

Uncertainty, linear calibration curve, analytical methods, complements Excel, VisualBasic and oil.

DESCRIPTION

The measurement uncertainty is an important metrological concept that ensures the quality of test results in the modern analytical laboratory. Its role in analytical chemistry, is expected to increase in parallel with the increasing requirements of quality. In fact, it is a technical requirement of ISO / IEC 17025.

This Thesis presents a methodology developed for estimating the uncertainty of the methods of tests performed in the Quality Inspection Coordination Management Barrancabermeja Refinery Ecopetrol S. A.

The methodology developed for the test methods was based on the proposal of the Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, the Eurachem, 2nd ed., Which states that the uncertainty associated with the measurement results can be obtained from calculation spreadsheet made by J. Kragt. The methodology includes an algorithm in Visual Basic, applied in Excel that can be applied to the test methods Cartagena Refinery and the Colombian Institute of Petroleum.

Similarly, we show the methodology for estimating uncertainty of measurement when it is obtained from the interpolation in a linear regression curve. The methodology uses the Excel Add-regression and an algorithm in Visual Basic.

As examples of application of the proposed methodologies and spreadsheets developed to estimate the uncertainty of fat and oils in waters by the SM method 5520 method B, the chloride content in water by the method ASTM D 512 method and content raw salt in 3230 by the ASTM method.

Note: Any algorithm in Visual Basic will be shown in this thesis.

* Draft Grade

** Faculty of Science, School of Chemistry, Director: Dr. Fernando Martinez Ortega. Tutor: Qco. Alvaro Vargas Núñez.

‡ Physicochemical Faculty of Engineering, School of Engineering. Director: M. Eng. Crisóstomo Barajas Ferreira. Tutor: Qco. Alvaro Vargas Núñez.

1. INTRODUCCIÓN

La presente Tesis de Grado presenta los resultados parciales de la Práctica Industrial desarrollada en la Coordinación Inspección de Calidad de la Gerencia Refinería Barrancabermeja, Ecopetrol S.A, la cual se centro en la estimación de la incertidumbre de los métodos analíticos implementados en la Coordinación.

Al hablar coloquialmente de incertidumbre nos referimos a miedo, inseguridad, temor, duda, error y cosas mal hechas, así como de esperanza, anhelo sueño y deseo; y realmente nos alejamos del verdadero significado de la palabra. El diccionario de la real lengua española la define como “La falta de certeza” [1].

Esta falta de certeza, para nuestro propósito, es sobre cualquier medición realizada a una magnitud física o química ya sea de corrientes de alimentación, intermedias, productos terminado o de procesos de la industria del petróleo. Es decir, por más sencilla o compleja, más antigua o reciente, más primitiva o más tecnológica que sea la medición siempre habrá una incertidumbre asociada con cada medición de la magnitud de interés.

El término de incertidumbre en la Química aun todavía se interpreta como el error, exactitud, precisión, repetibilidad, reproducibilidad, resultados de correlación entre otros. Esta tesis no hace una descripción detallada de los anteriores conceptos pero durante la Práctica Industrial se realizó una constante discusión sobre cada uno de ellos con todo el personal y se logro diferenciar el concepto de incertidumbre expuesto en esta Tesis de Grado.

La Coordinación de Inspección de Calidad de la Gerencia General Refinería Barrancabermeja en su hito de confiabilidad y aseguramiento de la calidad de sus mediciones analíticas, para el 2010, tiene como meta la atestación bajo la norma

17025 [2] de 146 métodos de ensayo ante el Organización Nacional de Acreditación de Colombia, ONAC [3].

Para alcanzar su hito la Coordinación revisó internamente sus procedimientos y documentos y los comparo bajo la norma 17025, se sometió a una auditoría interna realizada por el Instituto Colombiano del Petróleo, ICP, e inicio los trámites ante el ONAC. Tanto en la revisión interna como en la auditoría realizada por el ICP se evidenció la oportunidad de mejora en la estimación de la incertidumbre de sus métodos de ensayos.

Dentro del plan de mejora para la estimación de la incertidumbre, la Coordinación inició el proceso de formación de su personal [4] y divulgó los conceptos generales de la estimación de la incertidumbre a través de un cuadernillo [5].

Esta Práctica Industrial se propuso establecer los lineamientos generales, metodologías e instructivos [6], hojas de cálculo, modelos matemáticos y estadísticos [7] para la estimación de la incertidumbre de los métodos de ensayo. De igual forma divulgar a todo el personal la interpretación y la metodología implementada para éste fin

Los entregables de la Práctica Industrial son el instructivo general para la estimación de la incertidumbre CID-CID-P-018 versión 1 [6] y versión 2 [7], hoja de cálculo para la estimación de la incertidumbre de diez métodos de ensayo, de los cuales tres serán mostrados en esta Tesis de Grado, hoja de cálculo para la estimación de la incertidumbre de la medición cuando ésta se realiza a través de la interpolación sobre la curva de calibración obtenida por la regresión lineal del método de mínimos cuadrados, los documentos internos sobre la estimación de la incertidumbre de los diez de ensayo a los cuales se les aplicó la metodología desarrollada y las capacitaciones magistrales e individuales al personal de la Coordinación sobre el tema, ANEXO 9.

Se desarrolló un algoritmo en Visual Basic que permite estimar la incertidumbre de los métodos de ensayo implementados en la Coordinación Inspección de Calidad, por lo tanto se considera que es posible sistematizar la estimación de la incertidumbre para todas las mediciones de la Coordinación Inspección de Calidad y extenderlo tanto a la Refinería de Cartagena y al Instituto Colombiano del Petróleo. Todos los algoritmos desarrollados durante la Practica Industrial no serán mostrados en esta Tesis de Grado.

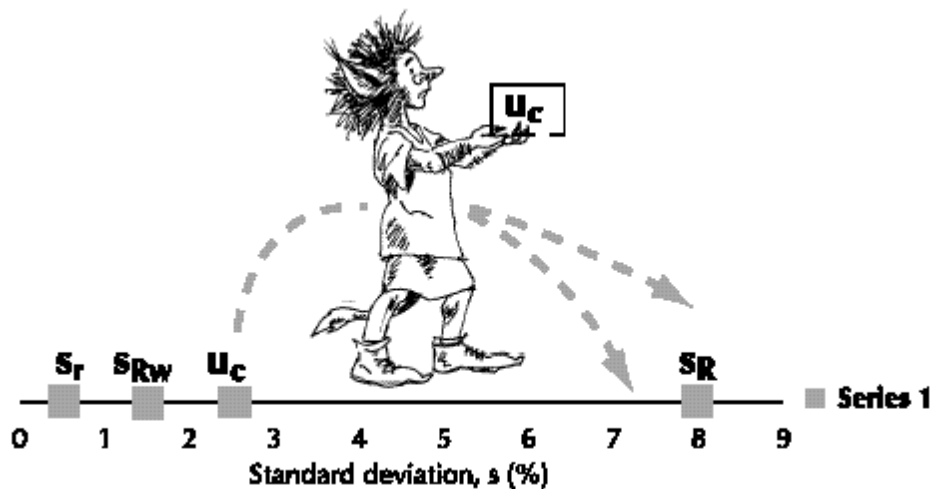
Junto con la Tesis de Grado se entrega un cd que contiene los Libro Estimación_Incertidumbre y ModeloLineal, que contiene las hojas de cálculo requeridas para la estimación de la incertidumbre de los métodos de ensayo y la obtenida para la curva de regresión lineal.

En la Practica Industrial como valor agregado fuera de lo ya expuesto es un mayor conocimiento de magnitud sujeta a medición, del método de ensayo implementado o norma, y del procedimiento seguido por parte de los analistas.

A continuación encontrará una descripción del procedimiento general para la estimación de la incertidumbre sin ingresar al lector en el detalle, bibliografía especializada sobre el tema y el procedimiento general para la estimación de la incertidumbre de los métodos analíticos implementados en la Coordinación de Inspección de Calidad y tres ejemplos donde se aplica la metodología desarrollada.

2. MARCO TEÓRICO

Gráfica 1 Pictograma de estimación de la incertidumbre



Fuente: MAGNUSSON, Bertil, NÄYKKI, Teemu, HOVIND, Håvard and KRYSELL, Mikael. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. NORDEST. 2003. Portada [8].

“La evaluación de la incertidumbre ni es una tarea de rutina ni un valor matemático, esta depende del conocimiento detallado de la naturaleza del mensurando, método de medición y el procedimiento utilizado. La cualidad y la utilidad de la incertidumbre citada por el resultado de una medida por lo tanto dependen últimamente del conocimiento, análisis crítico e integridad de quienes contribuyen a la asignación de su valor”.

2.1 LA MEDICIÓN

La medición se define como la comparación de las dimensiones de un objeto a otro objeto conocido de tipo similar, cuyas dimensiones permanecen inalteradas o permanecen constantes. La dimensión medida puede ser física o abstracta.

Toda medición tiene dos partes, una parte numérica y la otra una dimensión. La medida sin establecer la unidad no tiene sentido. Por lo tanto, no es lo mismo decir que hay 5,23 ¿Qué?, que decir 5,23 m o 5,23 MPa. El primero es solamente un número sin dimensión mientras que los dos últimos se refieren a una dimensión de longitud y presión respectivamente.

El proceso de medición de la dimensión de un objeto puede ser considerado como una serie de medidas discretas, donde cada una de las cuales puede ser reunida separadamente para obtener el resultado.

2.2 DEFINICIÓN DE INCERTIDUMBRE

El Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales en Metrología, VIM, define la incertidumbre como “el parámetro asociado con el resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que deberían razonablemente ser atribuidos al mensurando” [9].

El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación estándar o múltiplo de ésta, o el ancho de un intervalo de confianza. Es decir, si el valor verdadero del mensurando es x y la desviación estándar es dx entonces la incertidumbre del valor del mensurando de x puede ser $\pm ndx$ con $n > 0$.

Entonces cuando medimos algo, que puede ser un sólido, líquido, gas o algo invisible, el resultado obtenido no será exacto. Por ejemplo, asumiendo que la densidad es uno nosotros no podemos decir que medimos exactamente un volumen de 1000 mL porque una persona midiendo en una balanza con alta precisión puede medir 1000.01 mL por lo que su desviación es de +0.01 mL mientras que después puede medir con la misma precisión 999.99 mL y por lo tanto esta vez su desviación será de -0.01 mL. Ahora nos preguntamos ¿Cuál es la desviación si se utiliza para medir el volumen una balanza de menor precisión?, ¿o si se realiza con un cilindro graduado? y aún más ¿si lo realiza otra persona? o todavía peor ¿si se realiza en otro sitio, con otra instrumentación y con otras personas?

La incertidumbre de la medición comprende, en general muchos componentes. Algunos de estos componentes pueden ser evaluados desde la distribución estadística de los resultados de las mediciones y pueden ser caracterizados por desviaciones estándar. Otros componentes, cuales también pueden ser caracterizados por desviaciones estándar, son evaluados desde supuestas distribuciones de probabilidad basadas sobre la experiencia o información adicional.

2.3 JUSTIFICACIÓN DE ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE

Si bien la estimación de la incertidumbre no es una labor sencilla y depende del grado de conocimiento del mensurando, del método utilizado para la determinación del mensurando y del procedimiento seguido, algunas razones que justifican la estimación de la incertidumbre de cada medición son:

1. Cada medición requiere de equipos.

2. Ninguna medida es 100% exacta y por lo tanto se desea estimar la máxima desviación con respecto al valor verdadero.
3. Debido a que las decisiones importantes y críticas en los procesos se toman a partir de información suministrada por las mediciones. Por ejemplo, aceptar o rechazar una materia prima o producto, situaciones críticas de inestabilidad de la planta y en los litigios legales.
4. Al mayor número de análisis de una misma corriente o producto.
5. A la necesidad de análisis más rápidos y con mayor precisión.
6. A que los laboratorios deben demostrar la confiabilidad de los resultados obtenidos como una consecuencia de la globalización de los mercados.
7. La necesidad de nuevos métodos que sustituyan los actuales
8. A la exigencia de trazabilidad de los resultados a materiales de referencia.

2.4 INCERTIDUMBRE vs ERROR

La incertidumbre de una medida nunca deberá ser interpretada como la representante del error o del error que queda después de la corrección.

La Tabla 1 presenta similitudes y diferencias entre la incertidumbre y el error.

Tabla 1 Cuadro comparativo entre los conceptos de incertidumbre y error

Incetidumbre	Error
Toma la forma de un rango.	Es un simple valor.
El valor conocido de la incertidumbre no puede ser aplicado como corrección a un resultado de la medición.	El valor conocido del error puede ser aplicado como corrección al resultado de la medición.
La incertidumbre puede ser aún más	El resultado de un análisis después de

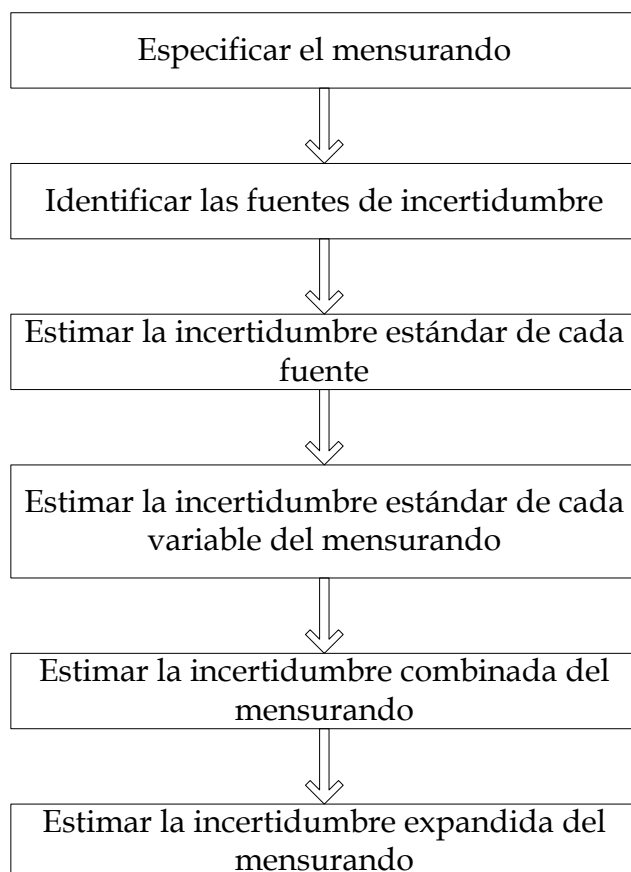
grande debido a que el analista no está seguro de tan cerca está el resultado con respecto al valor verdadero.	corregirse puede estar muy cercano al valor exacto por lo que el error puede omitirse.
--	--

Fuente: Autor

2.5 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE UNA MEDICIÓN [10-15]

El procedimiento general para estimar la incertidumbre de una medición se muestra en la Gráfica 2.

Gráfica 2 Procedimiento general para la estimación de la incertidumbre expandida de una medición



Fuente: Autor

La explicación de cada una de las etapas del procedimiento general para estimar la incertidumbre de un método de ensayo se encuentra en el ANEXO 1.

2.6 COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD DE LA GERENCIA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA

La Coordinación Inspección de Calidad de la GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA hace parte de la Empresa Colombiana de Petróleos ECOPETROL S.A., entidad legalmente responsable. Es un área que presta servicios a las diferentes unidades de proceso y servicios industriales del Distrito y pertenece en la estructura general del Refinería a la Gerencia Técnica.

La Coordinación Inspección de Calidad está organizada internamente de la siguiente manera:

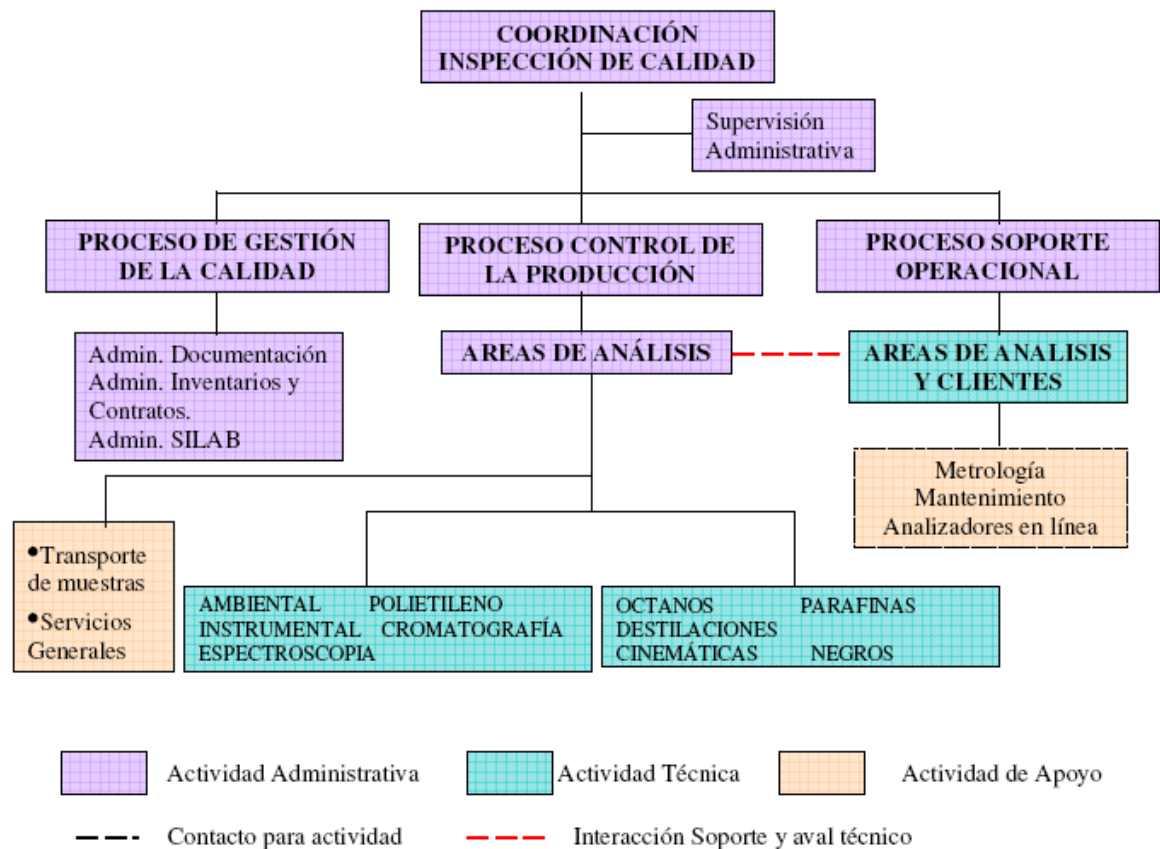
- Proceso de Gestión de la Calidad
- Proceso de Control de la Producción
- Proceso de Soporte Operacional

En el laboratorio a su vez se reconocen los siguientes puestos de análisis: Octanos, Destilaciones, Cinemáticas, Parafinas, Negros, Ambiental, Instrumental, Cromatografía/Espectroscopia y Polietileno. La Gráfica 3 presenta el organigrama de la Coordinación Inspección de Calidad [16].

2.7 HOJA DE CÁLCULO PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

La guía de la Eurachem [12] en el procedimiento del cálculo de la estimación de la incertidumbre construye la hoja de cálculo propuesta por Kragten [17].

Gráfica 3 Organigrama interno del la Coordinación Inspección de Calidad.



Fuente: VICEPRESIDENCIA DE REFINACIÓN Y PETROQUÍMICA. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. Manual de Gestión de Calidad ISO 17025, versión 10. 2009. p. 6-12.

La hoja de cálculo propuesta por Kragten [17] calcula numéricamente las desviaciones estándar de las variables sin violar la condición de mutua independencia y está basada en la formula general para la propagación del error. A continuación se presenta un esquema de la construcción de la hoja para un resultado, y , que depende de cuatro variables independientes, p, q, r y t .

- a) Ingresar en la primera fila, a partir de la columna B, la incertidumbre de cada variable. Celda B1= $u(p)$, celda C1= $u(q)$, celda D1= $u(r)$ y celda E1= $u(t)$
- b) Ingresar en la Columna A el valor de las cuatro variables p, q, r y t . Debajo de los valores de las variables ingresar la fórmula para calcular y . Celda A3 = p , celda A4 = q , celda A5 = r y celda A6 = t . Celda A8 = $y = f(p, q, r, t)$.
- c) Copiar la columna A tantas veces como variables existan. En este caso desde la columna B hasta la columna E.
- d) Sumar en cada celda de la diagonal de la matriz $n \times n$ la incertidumbre al valor de la variable. Celda B3= $p + u(p)$, celda C4 = $q + u(q)$, celda D5 = $r + u(r)$ y celda E5 = $t + u(t)$. Sobre la fila 8 automáticamente se recalcula la fórmula de y con la incertidumbre de las variables.
- e) Restar la variación del resultado debido a la incertidumbre de cada variable con el valor del resultado. Celda B9 = $B8 - A8$, celda C9 = $C8 - A8$, celda D9 = $D8 - A8$ y celda E9 = $E8 - A8$.
- f) Elevar al cuadrado el resultado anterior. Celda B10 = $B9^2$, celda C10 = $C9^2$, celda D10 = $D9^2$ y celda E10 = $E9^2$.
- g) Calcular la incertidumbre combinada de y calculando la raíz cuadrada de la suma del anterior resultado. Celda A10 = $\text{raiz}(B10 + C10 + D10 + E10)$.
- h) Calcular la incertidumbre expandida de y multiplicando la incertidumbre combinada por el factor de cobertura k . Celda A11 = $2 \cdot A10$.

La Gráfica 4 resume el procedimiento para estimación de incertidumbre propuesta por Kragten [17].

Gráfica 4 Esquema general de la hoja de cálculo para la estimación de la incertidumbre

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(t)$
2					
3	p	$p + u(p)$	p	p	p
4	q	q	$q + u(q)$	q	q
5	r	r	r	$r + u(r)$	r
6	t	t	t	t	$t + u(t)$
7					
8	$y=f(p,q,r,t)$	$y=f(p+u(p),q,r,t)$	$y=f(p,q+u(q),r,t)$	$y=f(p,q,r+u(r),t)$	$y=f(p,q,r,t+u(t))$
9		$u(y,p)$	$u(y,q)$	$u(y,r)$	$u(y,t)$
10	$u(y)$	$u(y,p)^2$	$u(y,q)^2$	$u(y,r)^2$	$u(y,t)^2$
11	U				

Fuente: Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem-Citac. 2 ed, 2000. p. 105.

La metodología es aplicable para funciones con menos, o con más, de cuatro variables mutuamente independientes y este caso se utilizará una columna menos o más por cada variable independiente no utilizada o adicionada.

2.8 ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DEBIDA A UN MODELO MATEMÁTICO LINEAL

Todos los métodos analíticos instrumentales, excepto el método gravimétrico y el coulombimétrico, requieren de una calibración que consisten en relacionar la señal analítica medida con la concentración. El método más utilizado para la calibración es la realización y uso de una curva de calibración [18].

Si la determinación de una variable para el resultado de una medición requiere ser medida a través de la interpolación de una curva de calibración lineal, el procedimiento general para estimar la incertidumbre se presenta en el ANEXO 2.

3. ANTECEDENTES

3.1 FORTALEZAS

Al iniciar la Práctica Industrial la Coordinación Inspección de Calidad presentaba las siguientes fortalezas sobre el tema.

- Asistencia de su personal a seminarios sobre el tema
- Elaboró un cuadernillo de divulgación interna sobre los conceptos básicos de incertidumbre.
- Establecida la necesidad de estimar la incertidumbre de sus métodos de ensayos

3.2 NECESIDADES

De igual forma, al iniciar la Práctica Industrial la Coordinación presentaba las siguientes necesidades:

- Realizar una interpretación del concepto de la incertidumbre aplicados a los métodos de ensayo.
- Definir la(s) guía(s) para estimar la incertidumbre se iba a seguir para estimar la incertidumbre de sus métodos de ensayo.
- Elaborar un procedimiento para estimar la incertidumbre de sus métodos de ensayo y las estimaciones especiales como por ejemplo la de la curva de calibración lineal, cuadrática y la de atributos.

- Elaborar hojas de cálculo o programas de computadora o plantillas o una descripción detallada para estimar la incertidumbre cada uno de sus métodos de ensayo
- Estimar, con prioridad, la incertidumbre de los 146 métodos de ensayo objeto de acreditación ante el ONAC [3].
- Capacitar y entrenar a todo el personal.

Con base a las fortalezas y necesidades se obtuvieron los resultados

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 ACTIVIDADES REALIZADAS DURANTE LA PRÁCTICA INDUSTRIAL

Las actividades principales realizadas durante la práctica industrial que condujeron al cumplimiento de los objetivos son las siguientes.

- Se estimó la incertidumbre para diez métodos de ensayo que se realizan en la Coordinación Inspección de calidad utilizando el libro Estimación_Incertidumbre. De los cuales tres son mostrados en la presente Tesis de Grado.
- Se elaboró el documento CID-CID-P-018 versión 1 [6] para la estimación de la incertidumbre de los métodos analíticos de la Coordinación Inspección de calidad.
- Se construyó el libro Estimación_Incertidumbre para estimar la incertidumbre de métodos de ensayo restantes, o métodos nuevos a implementar, de la Coordinación Inspección de Calidad utilizando la metodología propuesta en esta tesis de grado.
- Se construyó una metodología para la estimación de la incertidumbre de una concentración de analito obtenida por una curva de calibración lineal, utilizando el complemento de Excel llamado Regresión y visual Basic.
- Se capacitó a los analistas, técnicos, supervisores y profesionales de la Coordinación Inspección de Calidad en la estimación de la incertidumbre.
ANEXO 9.

- Se participó en la elaboración del instructivo de la estimación de la incertidumbre en la calibración del material de barométrico [21] y material volumétrico [22].
- Se encuentra en elaboración el documento CID-CID-P-018 versión 2 [7] para la estimación de la incertidumbre de los métodos analíticos de la Coordinación Inspección de calidad.

4.2 METODOLOGÍA PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE LOS MÉTODOS DE ENSAYO DE LA COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD

A los métodos de ensayo de ensayo de la Coordinación Inspección se propone aplicar la siguiente metodología para estimar la incertidumbre:

1. Leer junto con un analista la norma del método de ensayo haciendo énfasis en el objeto, alcance, procedimiento, ecuación de cálculo; y repetibilidad, reproducibilidad y sesgo si los hubiese.
2. Realizar con el analista del puesto una medición con el fin establecer los equipos utilizados y las condiciones especiales para el método de ensayo.
3. Determinar el mensurando o mensurandos a estimar según el método de ensayo.
4. Elaborar el diagrama de flujo del procedimiento del método de ensayo.
5. Expresar la ecuación del mensurando en variables medibles experimentalmente.

6. Construir el diagrama causa-efecto del mensurando indicando las variables para determinar el valor de mensurando y las fuentes de incertidumbre asociadas a cada variable.
7. Retroalimentar al analista del puesto tanto del procedimiento y las variables de la ecuación del mensurando así como de las fuentes de incertidumbre asociadas a cada variable.
8. Reunir, con el analista, los datos necesarios para obtener el resultado de una medición aplicando el método de ensayo y el procedimiento interno de la Coordinación Inspección de Calidad. De igual manera, los requeridos para cada una de las fuentes de incertidumbre asociada a la medición.
9. Construir para cada mensurando del método de ensayo un algoritmo en visual Basic sobre ambiente Excel para estimar su incertidumbre de la medición.
10. Comprobar que el valor obtenido del mensurando por la hoja de cálculo sea igual al reportado por el analista en su reporte.
11. Verificar que la incertidumbre expandida para un nivel de confianza del 95% y un factor de cobertura de dos sea coherente al resultado de la medición.
12. Divulgar a los demás analistas y al profesional del área el resultado de la estimación de la incertidumbre para la medición analizada, indicando las fuentes de incertidumbre y la fuente que más contribuye a la incertidumbre.

4.3 ALGORITMO EN VISUAL BASIC PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE CADA MÉTODO DE ENSAYO

Un aspecto importante, durante el desarrollo de la práctica industrial, fue la elaboración de un algoritmo en Visual Basic, bajo ambiente Excel, que permite estimar la incertidumbre de una medición, por medio de la hoja de cálculo propuesta por Kratgen.

Después de obtener el diagrama causa efecto, el flujograma y la ecuación del mensurando se construyó el algoritmo para cada medición. El algoritmo permite calcular la incertidumbre combinada de cada variable del mensurando, la incertidumbre combinada del mensurando objeto de medición, la incertidumbre combinada del mensurando y el diagrama de barras para determinar cual variable del mensurando más contribuye en la incertidumbre de la medición.

El algoritmo en visual Basic no será mostrado debido a la posible sistematización de la estimación de la incertidumbre para todas las mediciones desarrolladas en la Coordinación Inspección de Calidad y la posibilidad de implementarlo en la Refinería de Cartagena y El Instituto Colombiano del Petróleo.

El Libro Estimación_Incertidumbre es parte integral de la presente Tesis de Grado y permite estimar la incertidumbre para los tres métodos de ensayo expuestos

El desarrollo del algoritmo se fundamenta en:

- a) Desarrollado bajo una hoja de cálculo conocida como es Excel
- b) Fácil manipulación del analista
- c) Se puede seguir el paso a paso de la estimación de la incertidumbre según lo propuso Kratgen

- d) La hoja de cálculo se puede modificar para una aplicación en particular y pero no la estructura de la misma, asegurando la total integridad de la misma

4.4 METODOLOGÍA PARA LA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE UNA MEDICIÓN A TRAVÉS DE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN LINEAL

En el caso en que la medición se realice por la interpolación a través de una curva de calibración lineal se desarrollo la metodología mostrada en la Gráfica 5. Cada acción o paso para usar la metodología desarrollada se describe, con detalle, en el ANEXO 4.

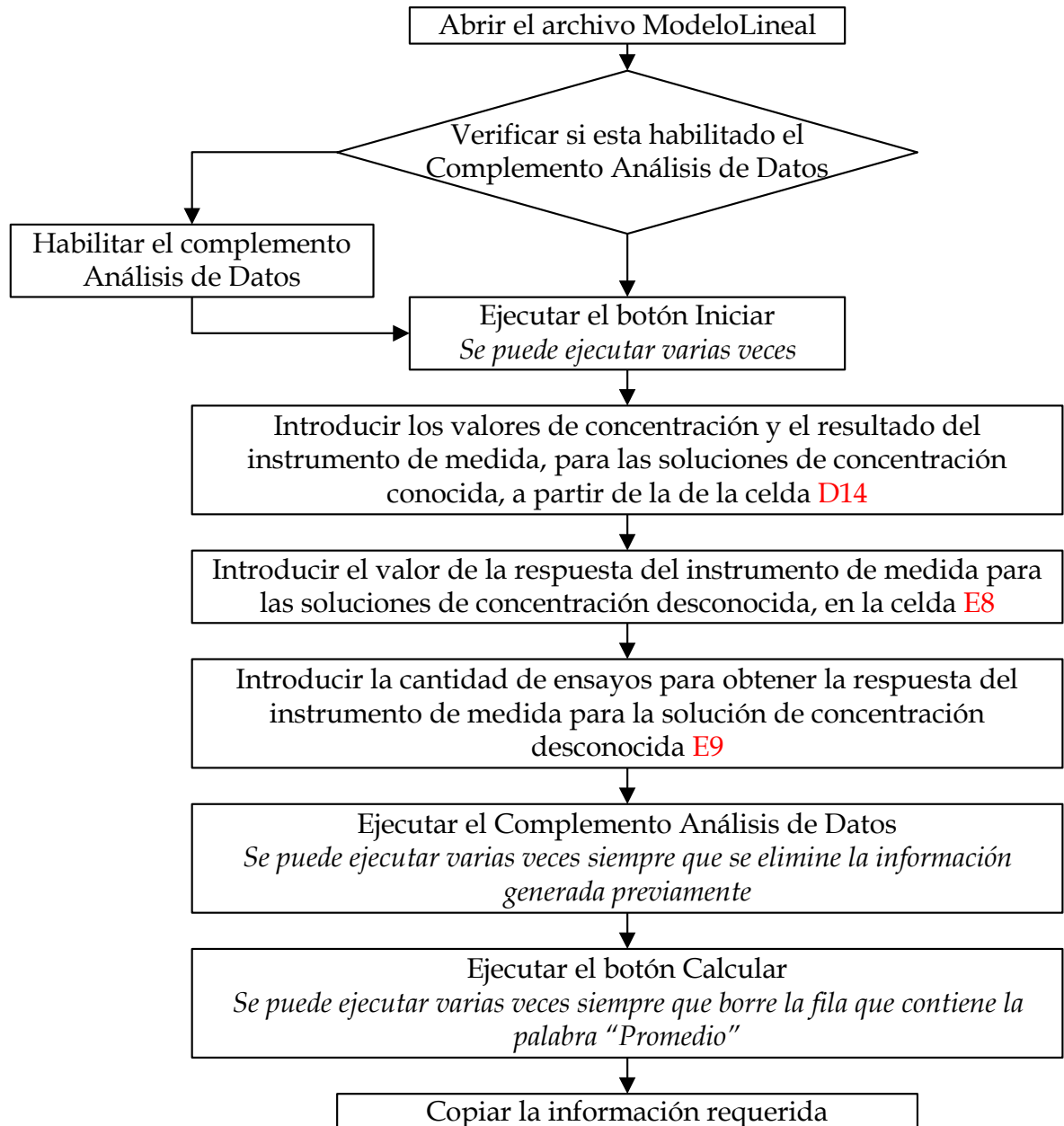
La metodología se elaboró en una hoja de cálculo llamada ModeloLineal dentro del libro que tiene su mismo nombre y que hace parte integrar del presente trabajo de grado.

Con la ayuda de Regresión, ANEXO 3, del Complemento de Análisis instalado en Microsoft Office Excel versión 2007, se obtiene en la hoja ModeloLineal toda la información de la regresión lineal.

En visual Basic [20] se construyó un algoritmo que buscará el intercepto en el origen, a (ecuación 5), la pendiente, b (ecuación 4), el estadístico, $s_{y/x}$ (ecuación 6), el coeficiente de correlación, r (ecuación 3), y el número de mediciones para construir la curva de calibración y que junto con la señal del instrumento, y_0 , y el número de mediciones, m , para la muestra de concentración desconocida calculará la concentración, C_0 (ecuación 2) de analito en la muestra y su incertidumbre estándar en la medición, $u(C_0)$ (ecuación 9). Todas las ecuaciones están descritas en el ANEXO 2.

Una vez aplicada la metodología de esta sección se puede aplicar la metodología de la sección para estimar la incertidumbre del método de ensayo si se requiere.

Gráfica 5 Procedimiento de la estimación de la incertidumbre de una medición a través de una curva de calibración lineal.



Fuente: Autor

4.5 MÉTODOS DE ENSAYO A LOS QUE SE LES ESTIMO LA INCERTIDUMBRE

A los siguientes diez métodos de ensayo, que se realizan en la Coordinación Inspección de calidad, se estimó la incertidumbre aplicando las metodologías propuestas. Sólo a los tres primeros se les presentan los resultados

1. Concentración de grasas y aceites por el método de ensayo SM 5520 método B [23]. Área : Ambiental. Ver ANEXO 6 .
2. Concentración de cloruros por método de prueba estándar ASTM D 512 Método A [24,25].Área : Ambiental. Ver ANEXO 7.
3. Concentración de sal expresada como NaCl, MgCl₂ y CaCl₂ en crudos por el método de ensayo estándar ASTM D 3230 [26,27]. Área : Negros . Ver ANEXO 8.
4. Determinación del contenido de gomas en combustibles por evaporación de chorro, por el método de ensayo ASTM D 873-09 [28,29]. Área: Octanos.
5. Determinación del número de ácido en crudos y productos del petróleo, por el método de ensayo ASTM 664-09 [30,31]. Área: Negros.
6. Determinación del Índice de Bromo en Hidrocarburos del Petróleo por Titulación Electrométrica, por el método de ensayo ASTM D 2710-09 [32,33]. Área: Negros.
7. Determinación del rango de destilación de disolventes industriales, por el método de ensayo ASTM 1078-05 [34,35]. Área: Destilaciones
8. Determinación del punto de Nube en Productos del Petróleo, por el método de ensayo ASTM D 2500-09 [36,37]. Área: Cinemáticas.
9. Determinación de Níquel, Vanadio e Hierro en Crudos y Aceites Residuales por Plasma inducido acoplado a un espectrómetro de Emisión de Masas. (ICP), por el método de ensayo ASTM D 5708 – 05 (Método A) [38,39]. Área: Espectroscopia.

10. Determinación de los compuestos aromáticos en gasolinas por cromatografía de gases, por método de ensayo ASTM D 5580-02 [40,41].

Área: Cromatografía.

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados de ésta Práctica Industrial la Coordinación Inspección de Calidad podrá:

1. Estimar la incertidumbre de sus métodos de ensayo.
2. Cumplir con el literal de 5.4.6 de la norma 17025:2005 [2].
3. Solicitar acreditación, si cumple con el resto de los requisitos, bajo la norma 17025:2005 [2] ante el ONAC [3] u otro Organismo de Acreditación.
4. Indicar a sus clientes la incertidumbre de la medición.
5. Demostrar que las materias primas, corrientes y productos están cumpliendo o no con las especificaciones, a partir de la incertidumbre del análisis de la incertidumbre estimada.
6. Recomendar especificaciones, más rigurosas, para las corrientes de procesos de la refinería de Barrancabermeja.
7. Apoyar la estimación de la incertidumbre de los métodos de ensayo realizados en la Refinería de Cartagena y en el Instituto Colombiano del Petróleo.

6. RECOMENDACIONES

- Estimar la incertidumbre de los restantes métodos de ensayo realizados en la Coordinación utilizando la metodología propuesta y las hojas de cálculo desarrolladas
- Desarrollar un algoritmo en VisualBasic; en ambiente de Excel; que no utilice el Complemento de Excel para estimar la incertidumbre de una variable medida por la interpolación a través de una curva de calibración lineal.
- Divulgar las metodologías propuestas y las hojas de cálculo desarrolladas a la Refinería de Cartagena y al Instituto Colombiano del petróleo.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. <http://www.rae.es/rae.html> 14 de septiembre del 2009.
2. ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. 2 ed. p. 2005 p. 29.
3. http://www.onac.org.co/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=2&Itemid=3 15 de septiembre del 2009
4. SCHEUTWINKEL, Michael. Curso de Capacitación para Laboratorios y Evaluadores Técnicos de Laboratorios de Ensayo de Acuerdo con la Norma ISO/IEC 17025 (Parte II). International Federation for Consulting GmbH - Icontec. p. 295.
5. Coordinación Inspección de Calidad. Gerencia General Refinería Barrancabermeja. Documento interno.
6. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Procedimiento para la estimación de la incertidumbre CID – CID – P – 018 versión 1. 2010. 10 p.
7. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Procedimiento para la estimación de la incertidumbre CID – CID – P – 018 versión 2. 2010. En elaboración.
8. MAGNUSSON, Bertil, NÄYKKI, Teemu, HOVIND, Håvard and KRYSELL, Mikael. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. NORDEST. 2003. p. 41.

9. INTERNATIONAL BUREAU OF WEIGHTS AND MEASURES (BIPM). International Vocabulary of Metrology : Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM). 2008. 90 p.
10. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Switzerland. 1995 102 p.
11. FONDONORMA. Guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones. Norma venezolana. COVENIN 3631 : 2000. 125 p.
12. EURACHEM-CITAC. Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2 ed, 2000. 120 p.
13. EURACHEM CITAC. Guide Use of uncertainty information in compliance assessment. 2007. 15 p.
14. INTER AMERICAN ACCREDITATION COOPERATION. Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025. ILAC-G17:2002. 2002 8 p.
15. TAYLOR Barry N. and KUYATT, Chris E. Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. NIST Technical Note 1297, 1994 Ed, 1994. p. 20.
16. VICEPRESIDENCIA DE REFINACIÓN Y PETROQUÍMICA. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. Manual de Gestión de Calidad ISO 17025, versión 10. 2009. p. 6-12.
17. KRAGTEN, J. Calculating Standard Deviations and Confidence Intervals with a Universally Applicable Spreadsheets Technique. En: Analyst. Vol. 119. 1994. P. 2161-2165.

18. SKOOG, Douglas A., HOLLER, F. James y NIEMAN, Timothy A. Principios de análisis instrumental. 5 ed. Madrid : MacGrawHill. 2001. p. 16.
19. MILLER, James N. y MILLER, Jane C. Estadística y quimiometría para química analítica. Madrid : Prentice Hall. 2000. p. 111 - 130.
20. GUPTA, Vijay. Statistical Analysis with Excel. Canada : VJ Books. 2002. p. 161-168.
21. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Procedimiento para la calibración de vacuómetros, manómetros análogos y digitales de caratula y transductores manométricos. En elaboración.
22. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Instructivo para la calibración de recipientes volumétricos. En elaboración.
23. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods : For the examination of water & wastewater.
24. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Método de ensayo estándar para ión cloruro en agua (ASTM D 512) CID – CID – I – 069 versión 4. 2009. 23 p.
25. ASTM INTERNATIONAL. Standard test Methods for chloride ion in water. D 512 Versión 04. 2004. 8 p.
26. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Método de ensayo estándar para sal en

crudos (Método electrométrico - ASTM D 3230) CID-CID-I-116, Versión 9. Barrancabermeja: Coordinación Inspección de Calidad, 2009. 16 p.

27. ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for salts in Crude oil (Electrometric Method). ASTM D 3230 – 09. 7 p.

28. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Método de ensayo estándar para determinar la estabilidad a la oxidación de combustibles (ASTM D 873) CID-CID-I-006, Versión 3. Barrancabermeja: Coordinación Inspección de Calidad, 2009. 13 p.

29. ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Oxidation Stability of Aviation (Potential Residue Method). ASTM D 873 – 024. 7 p.

30. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Método de ensayo estándar para el número de ácido de productos del petróleo por titulación potenciométrica (astm d 664-09). CID-CID-I-082, Versión 8. Barrancabermeja: Coordinación Inspección de Calidad, 2009. 32 p.

31. ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM D 664 – 09. 10 p.

32. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Método de ensayo estándar para índice de bromo de hidrocarburos del petróleo por titulación electrométrica (ASTM D 2710) CID-CID-I-289, Versión 3. Barrancabermeja: Coordinación Inspección de Calidad, 2010. 13 p.

33. ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Bromide Index of Petroleum Hydrocarbons by Electrometric Titration. ASTM D 2710 – 09. 4 p.
34. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Método de ensayo estándar para el rango de destilación de líquidos orgánicos volátiles (ASTM D 1078). CID-CID-I-129, Versión 9. Barrancabermeja: Coordinación Inspección de Calidad, 2009. 28 p.
35. ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Distillation Range of Volatile Organic Liquids. ASTM D 1078 – 05. 9 p.
36. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Método de ensayo estándar para punto de nube de productos del petróleo (ASTM D 2500). CID-CID-I-325, Versión 1. Barrancabermeja: Coordinación Inspección de Calidad, 2009. 13 p.
37. ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Cloud point of Petroleum Product. ASTM D 2500 – 09. 4 p.
38. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Método de ensayo estándar para determinar níquel, vanadio y hierro en crudos y combustibles residuales por espectrometría de emisión atómica y plasma acoplado inducido basado en la norma ASTM D 5708(A). CID-CID-I-010, Versión 2. Barrancabermeja: Coordinación Inspección de Calidad, 2009. 7 p.
39. ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude oils and Residual Fuels by Inductively

Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry. ASTM D 3230 – 09. 8 p.

40. GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA. COORDINACIÓN INSPECCIÓN DE CALIDAD. Método de ensayo estándar para determinar por cromatografía de gases benceno, tolueno, etilbenceno, *p/m*-xileno, *o*-xileno, *c9* - aromáticos más pesados y aromáticos totales en gasolina terminada (ASTM D 5580). CID-CID-I-128, Versión 7. Barrancabermeja: Coordinación Inspección de Calidad, 2009. 41 p.

41. ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, *p/m*-Xylene, *o*-Xylene, C9 and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography. ASTM D 5580 – 02. 9 p.

8. ANEXOS

ANEXO 1. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE UN MÉTODO ANALÍTICO

El siguiente procedimiento para estimar la incertidumbre es aplicable a cualquier medición, para fines de esta práctica solo se tendrá en cuenta las mediciones realizadas por métodos analíticos.

I. Mensurando

Es una cantidad particular sujeta a medición. La especificación de un mensurando puede requerir declarar ciertas cantidades como tiempo, temperatura y presión. Algunos ejemplos de mensurando son longitud, presión, temperatura, concentración, punto de inflamación, entre otros.

Se debe escribir claramente que se está midiendo, incluyendo las relaciones entre el mensurando y las magnitudes de entradas sobre las cuales él depende. Si es posible incluir correcciones a efectos sistemáticos conocidos y la etapa del muestreo si está dentro del procedimiento.

II. Identificación de las fuentes de incertidumbre

Se requiere elaborar una lista de las fuentes que contribuyen a la incertidumbre. En esta etapa no es necesario concentrarse en la cuantificación de las fuentes

individuales sino en estar completamente claro acerca de cuales deberán ser consideradas.

Con el fin de estar seguros que el listado está completo es conveniente iniciar la identificación de cada una de las variables de la expresión del mensurando y luego continuar con analizar los posibles efectos de la matriz, interferencias, condiciones ambientales, aproximaciones y suposiciones en el método de medida y procedimiento y las variaciones aleatorias.

El diagrama causa-efecto es una herramienta conveniente para listar las fuentes de incertidumbre. Este muestra como las fuentes se relacionan con otras y como influyen sobre la incertidumbre del resultado, y también nos ayuda a evitar el doble conteo de las fuentes.

Una vez la lista de fuentes de incertidumbre está completa, entonces el efecto de cada una de las fuentes sobre el resultado puede en principio ser representado por un modelo matemático formal de la medida. Cada fuente está asociada con una variable del modelo logrando en algunos casos modelos muy complicados.

El siguiente listado muestra sólo algunas fuentes de incertidumbre asociadas a una medición. Para la medición de un nuevo mensurando, nuevo método analítico o nuevo procedimiento de medición, cada de unas fuentes de incertidumbre deberán ser analizadas por separado para determinar si son tenidas o no en cuenta en la estimación de la incertidumbre

- Muestreo
- Condiciones de almacenamiento
- Efectos de equipos
- Pureza del reactivo
- Suposiciones estequiométricas

- Condiciones de medición
- Efectos de muestra
- Efectos computacionales
- Corrección del blanco
- Efectos del operador
- Efectos aleatorios

III. Cuantificación de la incertidumbre de las variables

La cuantificación de la incertidumbre surgida desde las fuentes puede realizarse por dos métodos, y en forma general por la combinación de ambos métodos:

- a) Evaluar la incertidumbre surgida desde cada una de las fuentes individuales y entonces combinarla
- b) Determinar directamente la contribución combinada de la incertidumbre sobre el resultado desde algunas o todas las fuentes.

Cualquiera de los métodos utilizados necesita información que ya haya sido obtenida desde resultados de estudios de validación, datos del fabricante u otros trabajos experimentales que han sido realizados para verificar el desarrollo del método analítico. Sin embargo los datos pueden estar o no disponibles para evaluar la incertidumbre de todas las fuentes de incertidumbre lo que puede implicar realizar nuevos trabajos.

El procedimiento usado para estimar la incertidumbre global depende de los datos disponibles acerca del método utilizado en la medición. Las etapas son:

- a) Ajustar la información requerida con los datos disponibles

- b) Determinar cuáles de las fuentes de incertidumbre están valorizadas por los datos disponibles o por el método explícito de la contribución particular o por la valoración implícita del curso de los experimentos.
- c) Las fuentes no valoradas con los datos disponibles serán listadas para una posterior evaluación.

No todas las fuentes de incertidumbre contribuyen significativamente a la incertidumbre combinada y no requiere evaluación detallada en una primera aproximación.

IV. Estimar la incertidumbre combinada

Antes de calcular la incertidumbre estándar combinada de una variable o mensurando, todas las fuentes de incertidumbre deberán ser expresadas como incertidumbre estándar, es decir, como desviaciones estándar. Esto puede involucrar la conversión de algunas otras medidas de dispersión. En la Tabla 2 citan las formas más comunes de conversión.

Tabla 2 Funciones de distribución más utilizadas para convertir la incertidumbre, de una fuente de incertidumbre a incertidumbre estándar

Distribución	Usar cuando	Incertidumbre
Rectangular	<ul style="list-style-type: none"> • Si la especificación da límites sin especificar un nivel de confianza • Si la especificación es hecha con el máximo rango sin conocer la forma de la distribución. 	$u(y) = a/\sqrt{3}$
Triangular	<ul style="list-style-type: none"> • Si la especificación es menos limitada que la distribución rectangular. • Los valores cercanos a x están más 	$u(y) = a/\sqrt{6}$

	<p>semejantes que próximos a los límites.</p> <ul style="list-style-type: none"> • La especificación es hecha con el máximo rango descrito por una distribución simétrica. 	
Normal	<ul style="list-style-type: none"> • Si la estimación es hecha desde observaciones repetitivas de un proceso variando aleatoriamente. • Una incertidumbre es dada en la forma de una desviación estándar s, una desviación estándar relativa s/\bar{x} o un porcentaje de coeficiente de variación sin especificar la distribución. 	$u(y) = s$ $u(y) = x(s/\bar{x})$ $u(y) = \frac{CV\%}{100} x$

Fuente : Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem-Citac. 2 ed, 2000. p. 102 - 103.

Una vez expresada la incertidumbre individual (una sola fuente de incertidumbre para la variable) o la incertidumbre de componentes (dos o más fuentes de incertidumbre para una misma variable) el próximo paso es calcular la incertidumbre estándar combinada de la variable o del mensurando usando la relación general (1).

La relación general para la incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$ de un valor y y la incertidumbre de las variables independientes x_1, x_2, \dots, x_n es

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots, x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u(x_i)^2} \quad (1)$$

Donde

$y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ es una función de varias variables x_1, x_2, \dots, x_n que describe al mensurando;

c_i es el coeficiente de sensibilidad evaluado como la derivada parcial de la función y con respecto a cada una de las variables $x_i, \frac{\partial y}{\partial x_i}$; y

$u(x_i)$ es la incertidumbre asociada a cada variable de la función (mensurando).

El coeficiente de sensibilidad, c , describe como los valores de y varían con cambios en los parámetros x_1, x_2, \dots, x_n . Este coeficiente puede ser evaluado directamente por experimentación o se valora cuando no existe una descripción matemática real.

Esta relación general aplica o a incertidumbres que están relacionadas con una variable sencilla ó a variables agrupadas o al método como un todo. Cuando una contribución de incertidumbre está asociada como un todo, esta es usualmente expresada como un efecto sobre el resultado final, en este caso el coeficiente de sensibilidad es igual a 1.

La incertidumbre estándar combinada (u_c) junto con el valor de la medición (x) se reporta como:

“Mensurando: x unidades

Incertidumbre estándar: u_c unidades”

Por ejemplo

Concentración de Cl^{-1} : 2545 ppm

Incertidumbre estándar: 0,12 ppm

V. Incertidumbre expandida U

La etapa final es la multiplicación de la incertidumbre estándar combinada por un factor de cobertura k para obtener la incertidumbre expandida. La incertidumbre

expandida suministra el intervalo en el que se espera encontrar una gran fracción de valores que deberán ser razonablemente atribuidos al mensurando.

Para seleccionar el factor de cobertura k se debe tener en cuenta

- El nivel de confianza requerido
- Algún conocimiento de la distribución implícita
- Algún conocimiento del número de valores usados para estimar los efectos aleatorios.

En la mayoría de propósitos es recomendado utilizar un factor cobertura igual a dos [12].

La incertidumbre expandida (U) se reporta junto con el valor de la medición (x) de la siguiente manera “Mensurando: $x \pm U$ unidades”.

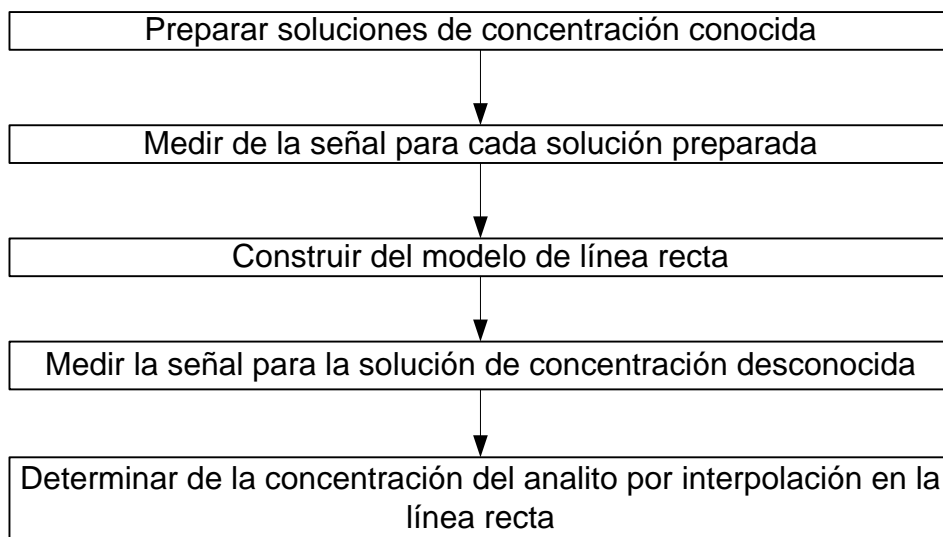
Por ejemplo. Concentración de Cl^{-1} : $25,45 \pm 0,24$ ppm.

ANEXO 2. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE DE UNA MEDICIÓN A TRAVÉS DE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN LINEAL

El procedimiento general para construcción de una curva de calibración lineal es el siguiente, el analista prepara una serie de soluciones (mínimo dos) a las que se les conoce la concentración de analito. Estas soluciones se miden en el instrumento de medición bajo las mismas condiciones en que serán analizadas las muestras de concentración desconocida y se establece una curva de calibración [19].

El Gráfica 6 muestra un resumen del procedimiento general de la construcción de una curva de calibración

Gráfica 6 Procedimiento para la construcción de una curva de calibración y determinación de la concentración de una muestra por interpolación en la misma.



Fuente: Autor.

Si la determinación de una variable para el resultado de una medición requiere ser medida a través de la interpolación de una curva de calibración lineal, el procedimiento general para estimar su incertidumbre se presenta en el anexo 2.

La concentración de las muestras problemas se determinan por interpolación de la señal del instrumento en la curva de calibración. Lo anterior plantea las siguientes preguntas:

1. ¿Qué forma tiene la curva de calibración?
2. Si cada punto de la curva de calibración está sujeto a errores y suponiendo que la curva de calibración es lineal ¿Cuál es la mejor línea recta que pasa por esos puntos?
3. Como se considera que curva es lineal ¿Cuál es la incertidumbre y los límites de confianza de la pendiente y la ordenada en el origen, o intercepto con el eje de la ordenada, de la recta? y por último
4. Si el gráfico o curva de calibración es utilizado para la cuantificación del análisis de una muestra ¿Cuál es la concentración de análisis de la muestra? ¿Cuál es la incertidumbre y los límites de confianza de la concentración determinada?

Para construir un modelo matemático de curva de calibración lineal y responder las preguntas anteriores se debe tener en cuenta:

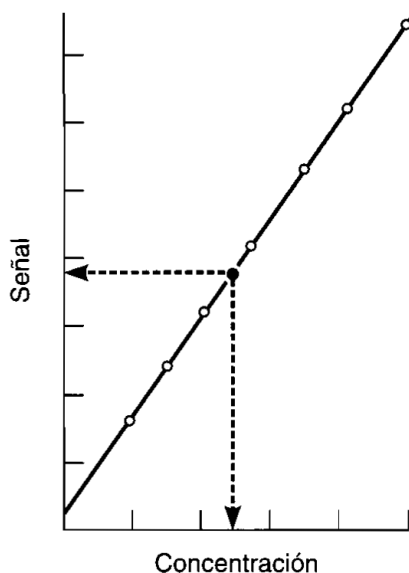
- Las soluciones de concentración conocida deben cubrir el intervalo completo de concentración requeridas de las soluciones de concentración desconocida para los subsiguientes análisis.
- La concentración de las soluciones de concentración desconocida se determina por interpolación y no por extrapolación.
- Incluir el valor de un blanco en el modelo matemático lineal. La señal del blanco no necesariamente es cero, esta señal también está sometida a

incertidumbres y no tiene sentido restar el valor del blanco a los demás valores de las soluciones de concentración conocida.

- En el modelo matemático lineal la respuesta del instrumento de medida se ubica en el eje ordenado (eje y) mientras que la concentración de las soluciones en el eje de la abscisa (eje x). Las incertidumbre residen en los valores de y y que las concentraciones están libres de incertidumbre.
- Si se realizan varias medidas sobre una solución de concentración los valores resultantes de y tienen una distribución normal o gaussiana.
- La magnitud de la incertidumbre en los valores de y es independiente de la concentración del analito.
- El modelo matemático de calibración toma la forma $y = a + bx$

La Gráfica 7 ilustra el esquema general de una curva de calibración lineal.

Gráfica 7 Esquema general de una curva de calibración lineal: ° Puntos de calibrado; • muestra de ensayo



Fuente : MILLER, James N. y MILLER, Jane C. Estadística y quimiometría para química analítica. p . 113.

A continuación se responden cada una de las preguntas surgidas de la suposición que modelo tiene un comportamiento de línea recta:

a) Pregunta 1. ¿Qué forma tiene la curva de calibración?

Suposición 1: La curva de calibración toma la forma genera

$$y = a + bx \quad (2)$$

Donde

a intercepto de de la curva con el eje y y

b la pendiente de la curva.

Los puntos individuales sobre la línea se denotaran por (x_1, y_1) para el blanco, (x_2, y_2) , (x_3, y_3) , $\dots, (x_n, y_n)$ para las soluciones patrón y (x_0, y_0) para las muestras. La media de los de los valores de x se denota por \bar{x} y la medida de los valores de y se denota por \bar{y} , y la posición de (\bar{x}, \bar{y}) se conoce como el centro de gravedad de todos los puntos.

Para estimar la bondad con que se ajustan los puntos experimentales a una curva recta se calcula el coeficiente de correlación momento-producto, simplemente llamado coeficiente de correlación o coeficiente de correlación de la siguiente forma.

$$r = \frac{\sum_{i=1} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\{[\sum_{i=1} (x_i - \bar{x})^2][\sum_{i=1} (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \quad (3)$$

Donde:

x_i concentración de la solución patrón i

y_i respuesta del instrumento para la solución patrón i

Para el caso en que $r = -1$ se dice que hay una correlación negativa perfecta, es decir, todos los puntos experimentales están sobre una recta con pendiente negativa. Para el caso en que $r = 1$ se dice que hay una correlación positiva perfecta, es decir, todos los puntos experimentales están sobre una recta con pendiente positiva. Para el caso en que $r = 0$ se dice que no hay correlación. En la práctica analítica las curvas de calibración proporcionan valores del coeficiente de correlación de $0,90 \leq r \leq 0,99$.

Si se obtiene un valor alto de r y el gráfico de curva de calibración es lineal, como lo representa la Gráfica 7, el analista puede asegurar que ha obtenido una relación lineal útil.

b) Pregunta 2. ¿Cuál es la mejor línea recta que pasa por esos puntos?

Suposición 2. Existe una relación lineal entre la señal analítica y y la concentración x .

Previamente se estableció que las incertidumbres se encuentran en y , entonces se trata de buscar la recta que minimice las desviaciones en la dirección de y entre los puntos experimentales y los calculados por la línea recta. Como las desviaciones son positivas o negativas, conocidos como los residuos de y , entonces se intenta minimizar la suma de los cuadrados de los residuos porque esta cantidad es siempre positiva. La línea recta buscada se calcula basándose en este principio y como resultado se encuentra que la línea debe pasar por el centro de gravedad de los puntos (\bar{x}, \bar{y}) . La recta de mínimos cuadrados viene dado por:

Pendiente de la recta de mínimos cuadrados:

$$b = \frac{\sum_{i=1} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1} (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

Ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (5)$$

La línea determinada por las ecuaciones 4 y 5 se conoce como la recta de regresión de y sobre x , es decir la recta que indica como variaría y cuando x se ajusta a los valores elegidos.

- c) Pregunta 3. ¿Cuál es la incertidumbre y los límites de confianza de la pendiente y la ordenada en el origen, o intercepto con el eje de la ordenada, de la recta?

La recta de regresión ya calculada se utiliza en la práctica para estimar la concentración de las muestras de ensayo por interpolación. Para calcular los errores aleatorios en los valores de la pendiente y ordenada en el origen inicialmente se calcula el estadístico $s_{y/x}$ que estima los errores aleatorios en la dirección y .

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (6)$$

La ecuación 6 utiliza los residuales de y , $y_i - \hat{y}_i$, donde los valores de \hat{y}_i son los puntos sobre la recta de regresión lineal calculada correspondientemente a los valores de individuales de x , es decir, los valores de y ajustados. El valor de \hat{y}_i para un valor de x se calcula a partir de la ecuación de regresión.

Una vez obtenido el valor $s_{y/x}$ se puede calcular la desviación estándar de la pendiente, s_b , y la de ordenada en el origen, s_a . Estas vienen dadas respectivamente por

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (7)$$

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (8)$$

Los valores de s_b y s_a se pueden utilizar de manera usual para estimar los límites de confianza de la pendiente y de la ordenada en el origen. Así pues los límites de confianza para la pendiente viene dado por $b \pm t_{(n-3)} s_b$ donde el valor de t se obtiene para un nivel de confianza deseado y $(n - 2)$ grados de libertad. Similarmente para la coordenada en el origen viene dado por $a \pm t_{(n-3)} s_a$.

d) Pregunta d. ¿Cuál es la concentración de analito de la muestra? ¿Cuál es la incertidumbre y límites de confianza de la concentración determinada?

Para calcular la concentración de un material de ensayo a partir de la señal medida, se utiliza la pendiente b y la ordenada en el origen a de la recta de regresión lineal.

La concentración del material de ensayo tiene asociada una fuente de incertidumbre debido al modelo lineal utilizado ya que tanto la pendiente como el intercepto en el origen tienen asociada una incertidumbre como se demostró anteriormente. También la señal del instrumento de la muestra se le asocia una incertidumbre derivada de la material de ensayo. La incertidumbre estándar asociada a la concentración del analito es extremadamente compleja y se recomienda por lo tanto estimarla por la siguiente ecuación

$$u(C_0) = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{1}{b^2} \times \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (9)$$

Donde


$u(C_0)$ es la incertidumbre combinada debido a la pendiente y el intercepto en el origen y debido a la señal del instrumento para la muestra de ensayo

m Numero de repeticiones de las mediciones para obtener la respuesta del instrumento y_0 para la muestra de ensayo.

n numero de mediciones para construir el modelo matemático lineal.

ANEXO 3. INSTALACIÓN DEL COMPLEMENTO ANÁLISIS DE DATOS DE EXCEL

A continuación se reproduce la ayuda de Microsoft Excel para la instalación de complementos

1. Haga clic en el **botón de Microsoft Office**  y, a continuación, haga clic en **Opciones de Excel**.
2. Haga clic en **Complementos** y, en el cuadro **Administrar**, seleccione **Complementos de Excel**.
3. Haga clic en **Ir**.
4. En el cuadro **Complementos disponibles**, active la casilla de verificación **Herramientas para análisis** y, a continuación, haga clic en **Aceptar**.
Sugerencia Si **Herramientas para análisis** no aparece en la lista del cuadro **Complementos disponibles**, haga clic en **Examinar** para buscarlo.
Si se le indica que **Herramientas para análisis** no está instalado actualmente en el equipo, haga clic en **Sí** para instalarlo.
5. Una vez cargado **Herramientas para análisis**, el comando **Análisis de datos** estará disponible en el grupo **Análisis** de la ficha **Datos**.

ANEXO 4. METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE A PARTIR DE UN MODELO MATEMÁTICO LINEAL

A continuación se presenta el procedimiento para utilizar la hoja de cálculo para la estimación de la incertidumbre a partir de curva de calibración lineal

I. Introducción de datos a la hoja de cálculo

La concentración de cada solución de concentración conocida se anota una tras la otra, en orden creciente, a partir de la celda D14 con su respectivo valor de la respuesta del instrumento en la celda E14 y el número de medición o experimento en la celda C14.

Nota : no dejar huecos en las concentración y en las medidas del instrumento. Si la concentración de una muestra patrón e igual a cero, 0, favor anotar una concentración muy pequeña como por ejemplo 1×10^{-10} .

II. Cálculos con el complemento Análisis de datos de Microsoft Office Excel versión 2007

Comprobar que ésta instalado el Complemento de Análisis de Datos sino instarlo como se muestra en el anexo A. Si el complemento está instalado abrirlo desde el Menú Datos pestaña Análisis de datos como se muestra en la Gráfica 8.

Nota: Esta operación es manual por lo que requiere que siga las instrucciones de esta metodología y no otras reportadas.

Del anterior procedimiento aparecerá la ventana Análisis de datos como aparece en la Gráfica 9, de la cual se debe seleccionar Regresión y dar click en aceptar. Es

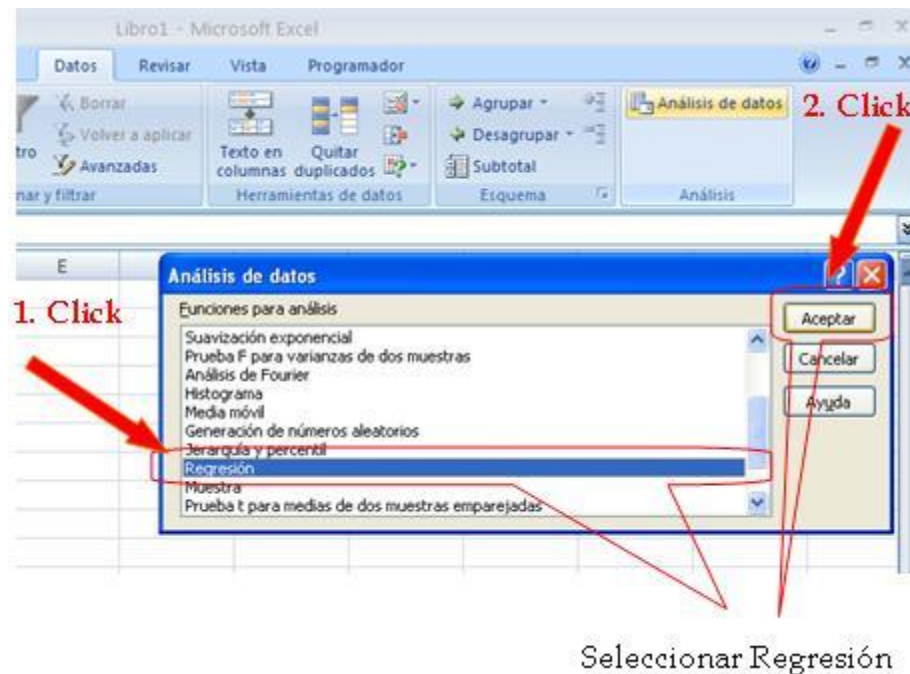
posible que se deba utilizar la barra de desplazamiento vertical para seleccionar Regresión.

Gráfica 8. Visualización del menú Datos y la pestaña Análisis de datos.



Fuente: Autor

Gráfica 9 Selección de Regresión



Fuente: autor

Inmediatamente aparecerá la ventana Regresión como aparece en la siguiente Gráfica 10, de la cual se debe llenar de la siguiente manera.

Gráfica 10 Ventana de Regresión lineal

No.	Concentración	Respuesta del instrumento
1	0.1	a 0.028
2	0.1	b 0.029
3	0.1	0.029
4	0.3	c 0.084
5	0.3	0.083
6	0.3	d 0.081
7	0.5	0.135
8	0.5	0.131
9	0.5	0.133
10	0.7	0.18
11	0.7	e 0.181
12	0.7	f 0.183
13	0.9	0.215
14	0.9	0.23
15	0.9	i 0.216

Fuente: Autor

- Rango Y de entrada: seleccione el rango que contiene las respuestas del instrumento de medida de cada una de las soluciones de concentración conocida.
- Rango X de entrada: seleccione el rango que contiene los valores de las soluciones de concentración conocida.
- Nivel de confianza : Seleccione la casilla de verificación del nivel de confianza y no cambie el 95%
- Rango de salida: Seleccione cinco filas abajo al extremo izquierdo (columna A) a partir del último valor de la concentración de la solución de la concentración conocida.

Nota: esta acción es muy importante para el siguiente paso y parte del motivo de la construcción de la presente metodología. Por ejemplo, si para la construcción del modelo matemático lineal se realizaron 15 mediciones entonces el rango de salida deber ser la celda A33.

- e) Residuos: seleccione la casilla de verificación de los residuos.
- f) Residuos estándares: seleccione la casilla de verificación de los Residuos estándares.
- g) Gráfico de residuos: seleccione la casilla de verificación del Gráfico de residuos
- h) Curva de regresión ajustada : seleccione la casilla de verificación de la curva de regresión ajustada
- i) Gráfico de probabilidad normal: seleccione la casilla de verificación del Gráfico de probabilidad normal.

Una vez realizado lo anterior dar click en aceptar.

- III. Determinar la concentración del analito en la muestra desconocida y la incertidumbre asociada con su medición

Escriba la respuesta del instrumento para la solución de concentración desconocida en la celda B8.

Escriba la cantidad de observaciones utilizadas en la determinación de respuesta del instrumento para la solución de concentración desconocida en la celda B9. Por defecto es uno.

- IV. Obtener el resultado

Finalmente dar click en botón calcular para obtener el valor de la concentración de la muestra y la incertidumbre debida por el modelo lineal

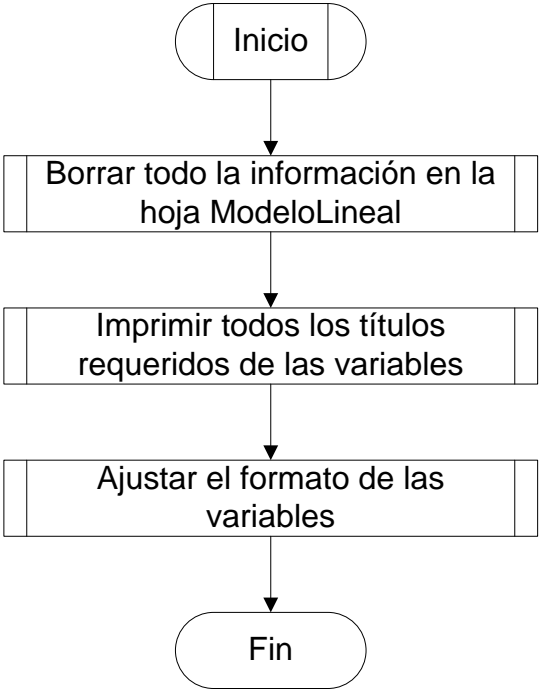
Para verificar que los resultados obtenidos al utilizar esta metodología se usaron los datos de la determinación de cadmio liberado desde vidrio cerámico por espectroscopia de absorción atómica del ejemplo A5 de la EURACHEM. Los datos reportados en la Tabla 3 del ANEXO 5. Utilizando nuestra metodología el valor de la concentración es de 0.258 mg/L y la incertidumbre asociada a esta medición es de 0.0178 mg/L que son los valores reportados en la guía de la EURACHEM.

En el libro ModeloLineal se encuentra la hoja llamada Ejemplo que muestra los resultados obtenidos aplicando esta metodología.

a) Algoritmos en Visual Basic

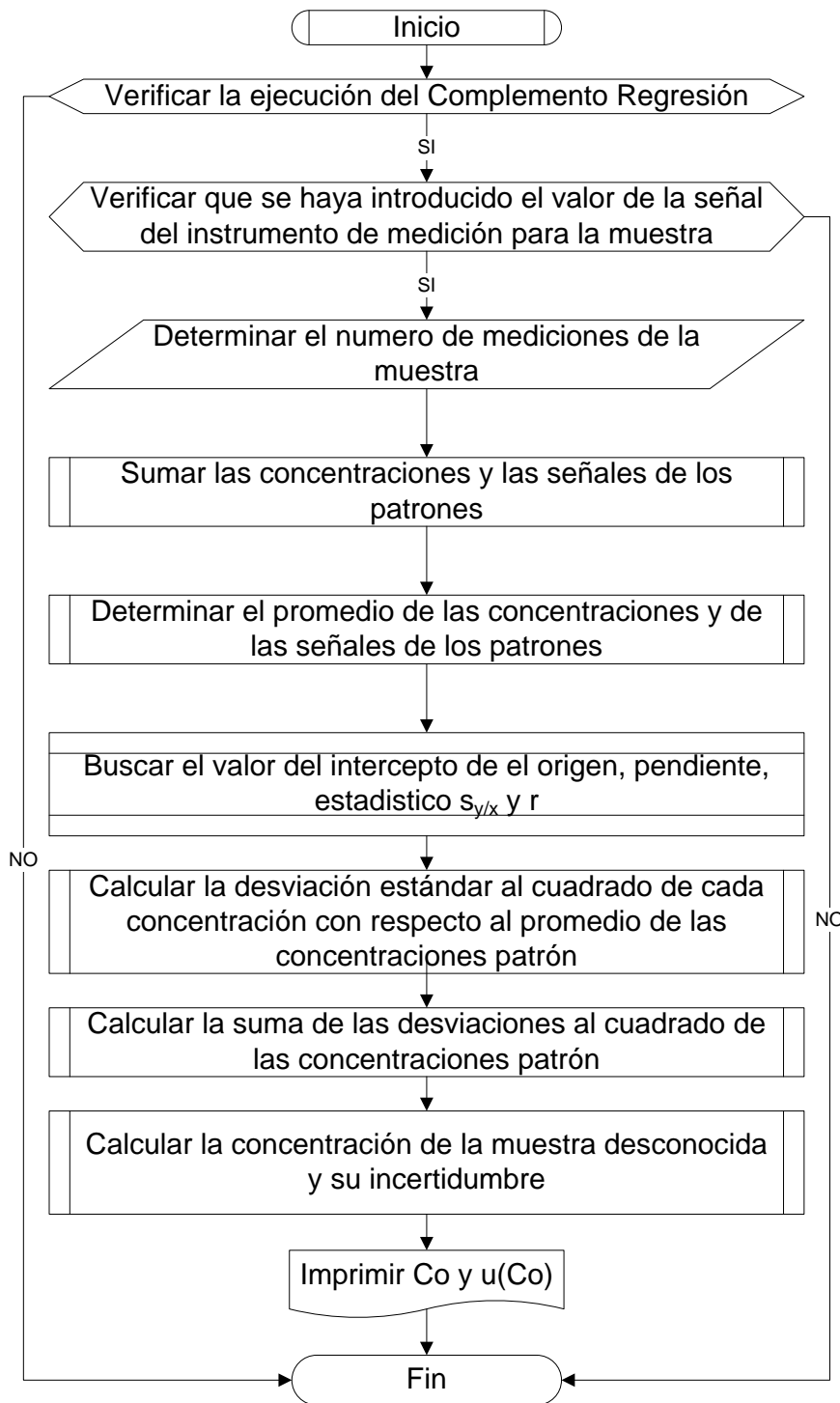
La hoja ModeloLineal presenta dos botones de comando cada uno con funcionalidad diferente. El diagrama de flujo del botón de comando llamado INICIAR se presenta en la Gráfica 11 mientras que el botón de comando llamado CALCULAR se presenta en la Gráfica 12.

Gráfica 11 Diagrama de flujo del botón llamado INICIAR en la hoja de cálculo llamada ModeloLineal



Fuente: Autor

Gráfica 12 Diagrama de flujo del botón llamado CALCULAR en la hoja de cálculo llamada ModeloLineal



Fuente: Autor

ANEXO 5. TABLA DE DATOS DEL EJEMPLO 5 PARA LA DETERMINACIÓN DE Cd EN VIDRIOS CERÁMICOS DE LA EURACHEM UTILIZANDO UNA CURVA DE CALIBRACIÓN LINEAL

Se presentan los valores de la concentración y la señal de respuesta del espectrofotómetro de adsorción atómica para la determinación de Cd en vidrios cerámicos por medio de una curva de calibración lineal.

Tabla 3 Datos de concentración de Cd y señal del espectrofotómetro de absorción atómica para la construcción de la curva de calibración para la determinación de Cd en vidrio cerámico

No.	Concentración	Respuesta del instrumento
1	0.1	0.028
2	0.1	0.029
3	0.1	0.029
4	0.3	0.084
5	0.3	0.083
6	0.3	0.081
7	0.5	0.135
8	0.5	0.131
9	0.5	0.133
10	0.7	0.18
11	0.7	0.181
12	0.7	0.183
13	0.9	0.215
14	0.9	0.23

15	0.9	0.216
----	-----	-------

Fuente: ELLISON, S L R, ROSSLEIN M and WILLIAMS A. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM Guide. 2 ed. 2003. p. 74 – 76.

La ecuación de la ecuación de la curva de calibración para los datos anteriores y la ecuación reportada son:

$$y = 0.0087 + 0.2410x$$

Para la muestra de concentración 0.26 mg l^{-1} la incertidumbre combinada debido al modelo lineal es de 0.018 mg l^{-1} .

ANEXO 6. CONTENIDO DE GRASAS Y ACEITES POR EL MÉTODO DE ENSAYO ESTÁNDAR SM 5520 MÉTODO B [23]

A) Puesto de trabajo

Esta norma se lleva a cabo en el puesto de ambiental

B) Mensurando

El contenido de grasas y aceites en muestras de agua residual e industrial, determinada por gravimetría, mediante extracción líquido-líquido con hexano y posterior rota – evaporación del solvente a 70°C y 360 mbar.

C) Ecuación matemática del mensurando

La expresión matemática que permite calcular el contenido de aceite y grasas en una matriz de aguas es

$$\frac{mg \text{ de aceite y grasa}}{L} = Rep \times \frac{(mrm - mrv)}{Vm}$$

Donde

Rep Repetibilidad o reproducibilidad

mrm = masa de recipiente con residuo

mr_v = masa de recipiente vacío

V_m Volumen de muestra

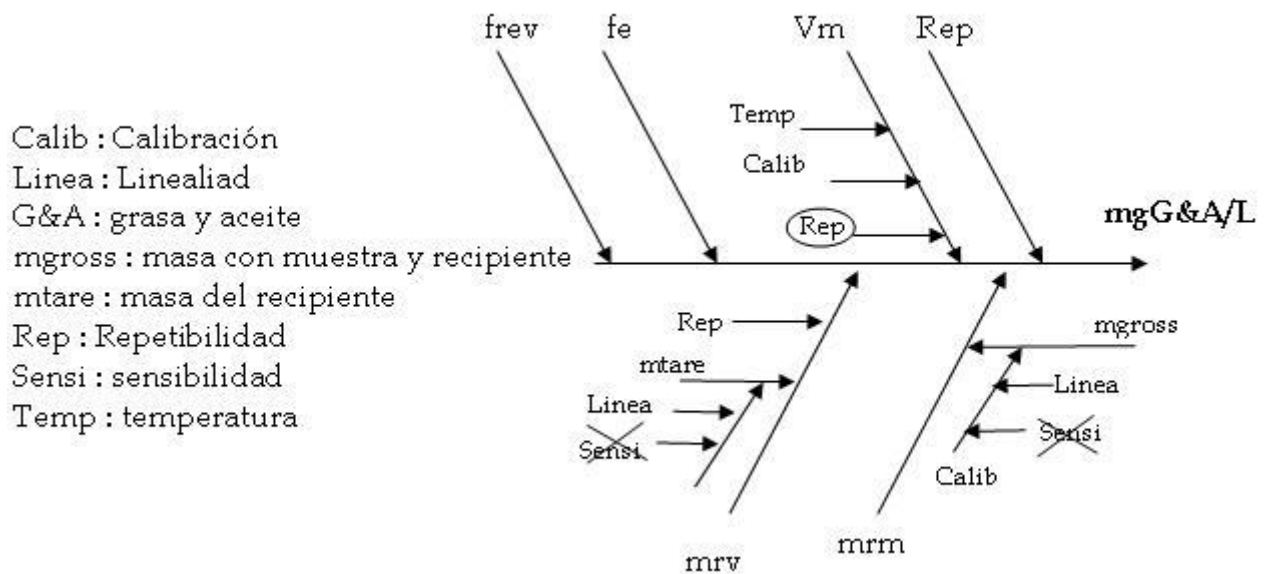
D) Diagrama de flujo del procedimiento del método de ensayo

El procedimiento para la determinación del contenido de grasas y aceites es mostrado en la Gráfica 14.

E) Diagrama causa-efecto

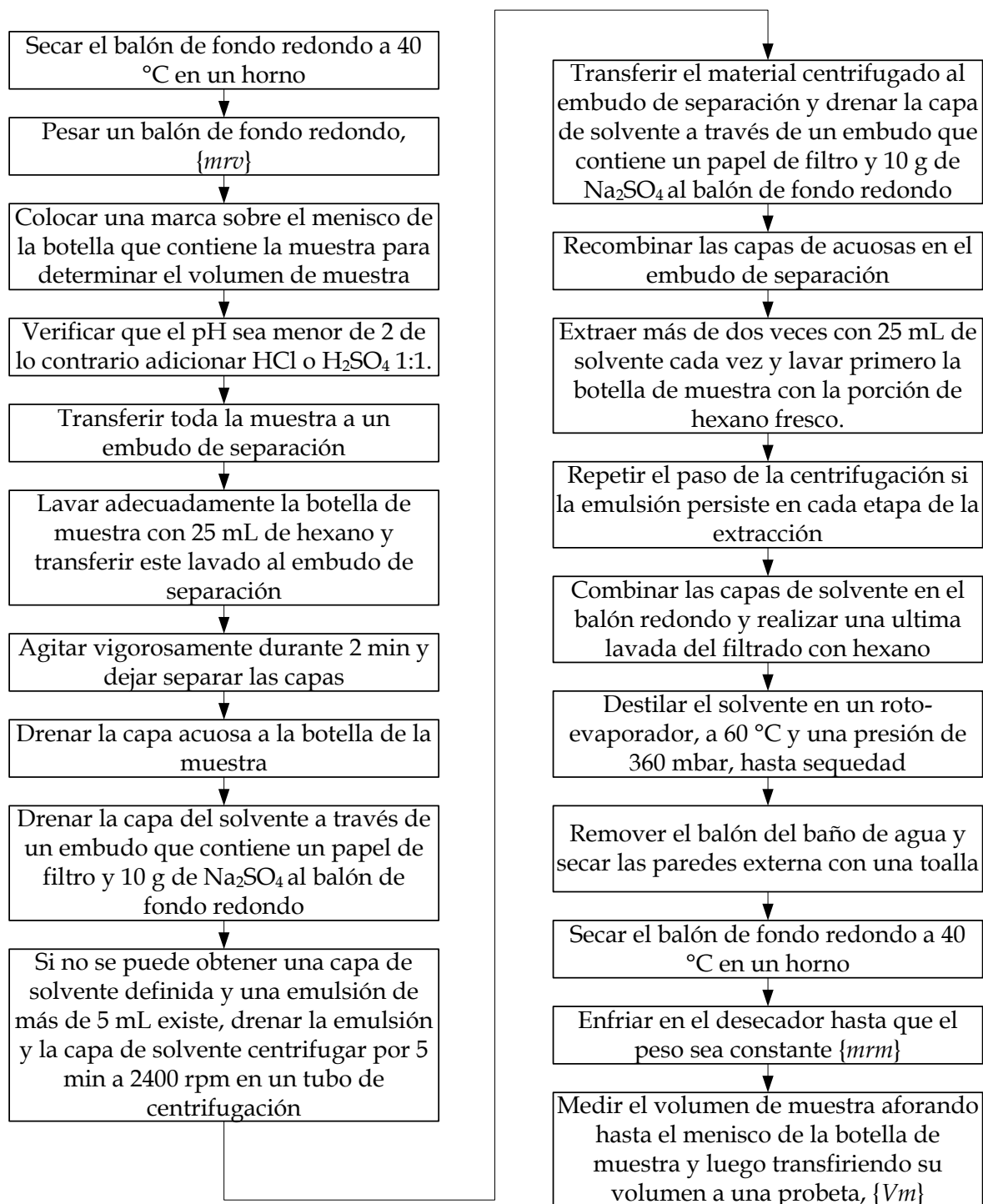
La relación entre las fuentes de incertidumbre y las variables del mensurando, así como la relación entre las variables del mensurando y el mensurando y se presenta en el diagrama causa efecto de la Gráfica 13

Gráfica 13 Diagrama causa efecto para el método de ensayo SM 5520 método B



Fuente : Autor

Gráfica 14 Diagrama de flujo del procedimiento para el método de ensayo SM 5520 método B



Fuente: autor

F) Valores de entrada

Los valores de entrada para la hoja de cálculo son mostrados en la Tabla 4

Tabla 4 Valores de entrada para la hoja de cálculo el método de ensayo SM 5520 método B

VALORES DE ENTRADA						Obtención de información
VARIABLE	FUENTE	VALOR	UNIDAD	INCERTIDUMBRE	DISTRIBUCIÓN	
Rep	Repetibilidad	1	Adimensional	3.14E-03	Estándar	Validación del método
mrv	Calibración	106.4767	g	0.000386283	Estándar	Metrologo
mrm	Calibración	106.6912	g	0.00038688	Estándar	Metrologo
Vm	Calibración	435	mL	2.5	Rectangular	Metrologo
Vm	Temperatura	435	mL	2.2	Rectangular	Analista

Fuente: Autor

G) Estimación de la incertidumbre expandida

La Tabla 5 resume los valores obtenidos al aplicar la metodología desarrollada como son el valor del mensurando, la incertidumbre combinada y la incertidumbre expandida

Tabla 5 Resultados de la hoja de cálculo para el método de ensayo SM 5520 Método B

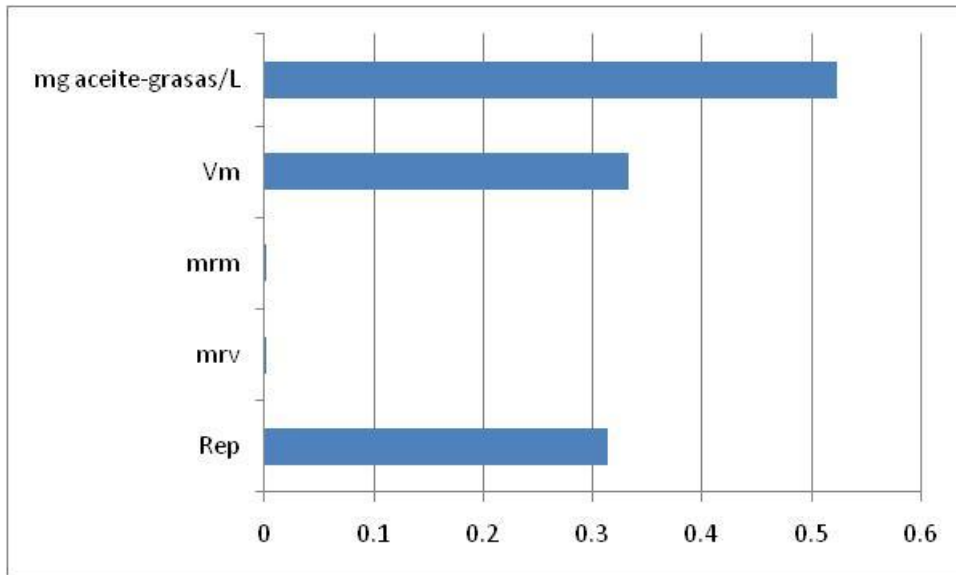
VARIABLES DE SALIDA	VALOR mg/L
Grasas y aceites	493,1034483
Incertidumbre expandida	5.158514
Incertidumbre estándar	2.579257

Fuente : autor

H) Diagrama de barras

La Gráfica 15 muestra cual de las variables del mensurando contribuye más en la incertidumbre de la medición.

Gráfica 15 Diagrama de barras para el método de ensayo SM 5520 Método B



Fuente: autor

F) Conclusión

El contenido de grasas y aceites para la muestra es $493.10 \text{ mg/L} \pm 5.2 \text{ mg/L}$. La variable que más contribuye en la medición es la medición del volumen

ANEXO 7. CONCENTRACIÓN DE CLORUROS POR EL MÉTODO DE ENSAYO ASTM D 512 MÉTODO A [24,25]

A) Puesto de trabajo

Esta norma se lleva a cabo en el puesto de ambiental

B) Mesurando

El contenido del ion cloruro en muestras de agua residual e industrial determinada por titulación mercurométrica

C) Ecuación matemática del mensurando

La expresión matemática que permite calcular el contenido de cloruros en una matriz de aguas es

$$c(Cl^{-1}) = 1000000 \times Rep \times \frac{MCl}{MNaCl} \frac{Pureza \times mes}{VA} \frac{VAE}{VTE} \frac{(VO - VB)}{VM} [\equiv] \text{mg L}^{-1}$$

Donde

MCl masa molecular del ión cloruro

MNaCl Masa molecular del NaCl

Pureza Pureza del reactivo de NaCl

mes Masa pesada del NaCl

VA Volumen de aforo de la solución del estándar

VAE Volumen de la alicuota de la solución estándar

VTE Volumen gastado del titulante para el estándar

VO Volumen gastado del titulante para la muestra

VB Volumen gastado del titulante para el blanco

VM Volumen de muestra

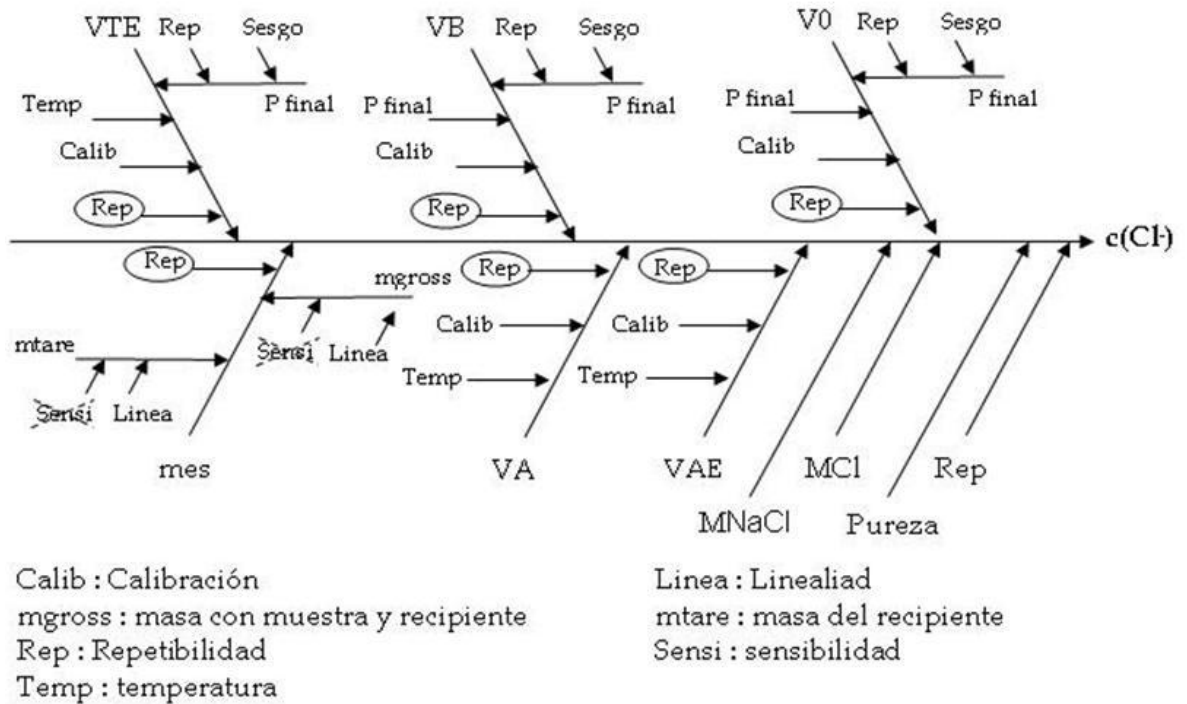
D) Diagrama de flujo del procedimiento del método de ensayo

El procedimiento para la determinación del contenido de cloruros es mostrado en la Gráfica 17.

E) Diagrama causa-efecto

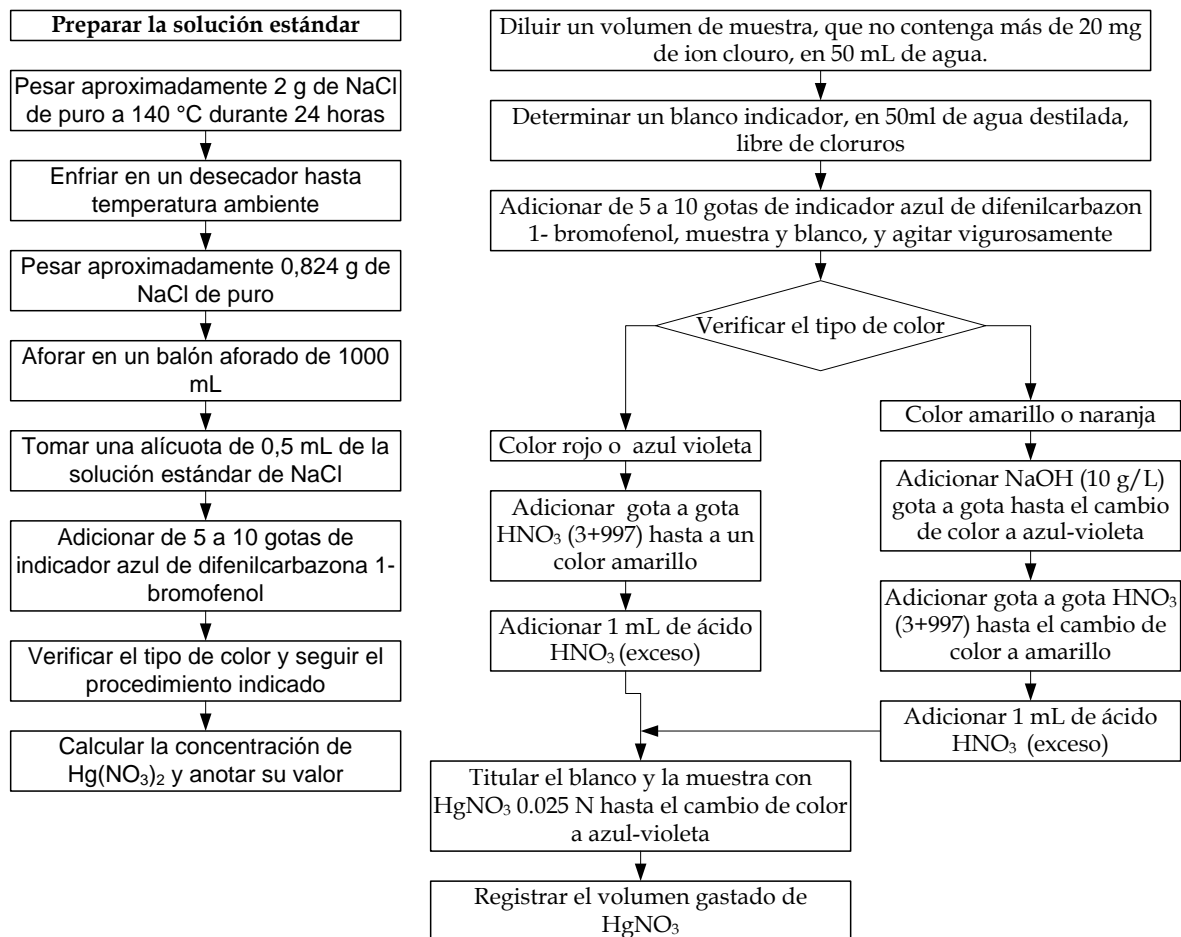
La relación entre las fuentes de incertidumbre y las variables del mensurando, así como la relación entre las variables del mensurando y el mensurando y se presenta en el diagrama causa efecto de la Gráfica 16

Gráfica 16 Diagrama causa efecto para el método de ensayo ASTM D 512 método A



Fuente : Autor

Gráfica 17 Diagrama de flujo del procedimiento para el método de ensayo ASTM D 512 método A



Fuente: autor

F) Valores de entrada

Los valores de entrada para la hoja de cálculo son mostrados en Tabla 6

Tabla 6 Valores de entrada para la hoja de cálculo del método estándar ASTM D 512 método A

VALORES DE ENTRADA						
VARIABLE	FUENTE	VALOR	UNIDAD	INCERTIDUMBRE	DISTRIBUCIÓN	Obtención de información
MCl	Masa atómica	35.453	g/mol	0.002	Rectangular	IUPAC
MCl	Masa atómica	58.44277	g/mol	0.00000002	Rectangular	IUPAC
MNaCl	Masa atómica	58.44277	g/mol	0.002	Rectangular	IUPAC
Rep	Repetibilidad	1	Adimensional	0.05	Estándar	Validación del método
Pureza	Porcentaje	0.9975	Porcentaje	0.0075	Rectangular	Fabricante
mes	Linealidad	0.824	g	1.97E-05	Rectangular	Metrologo
mes	Linealidad	0.824	g	1.97E-05	Rectangular	Metrologo
VA	Calibración	1000	mL	0.0003	Triangular	Metrologo
VA	Temperatura	1000	mL	4	Rectangular	Analista
VAE	Calibración	0.5	mL	0.005	Triangular	Metrologo
VAE	Temperatura	0.5	mL	4	Rectangular	Analista
VTE	Calibración	1.863	mL	0.002	Rectangular	Metrologo
VTE	Temperatura	1.863	mL	4	Rectangular	Analista
VB	Calibración	0.109	mL	0.002	Rectangular	Metrologo
VB	Temperatura	0.109	mL	4	Rectangular	Analista
VM	Calibración	10	mL	0.005	Triangular	Metrologo
VM	Temperatura	10	mL	4	Rectangular	Analista
V0	Calibración	0.218	mL	0.002	Rectangular	Metrologo
V0	Temperatura	0.218	mL	4	Rectangular	Analista

Fuente: Autor

G) Estimación de la incertidumbre expandida

La Tabla 7 resume los valores obtenidos al aplicar la metodología desarrollada como son el valor del mensurando, la incertidumbre combinada y la incertidumbre expandida

Tabla 7 Resultados de la hoja de cálculo para el método de ensayo ASTM D 512 Método A

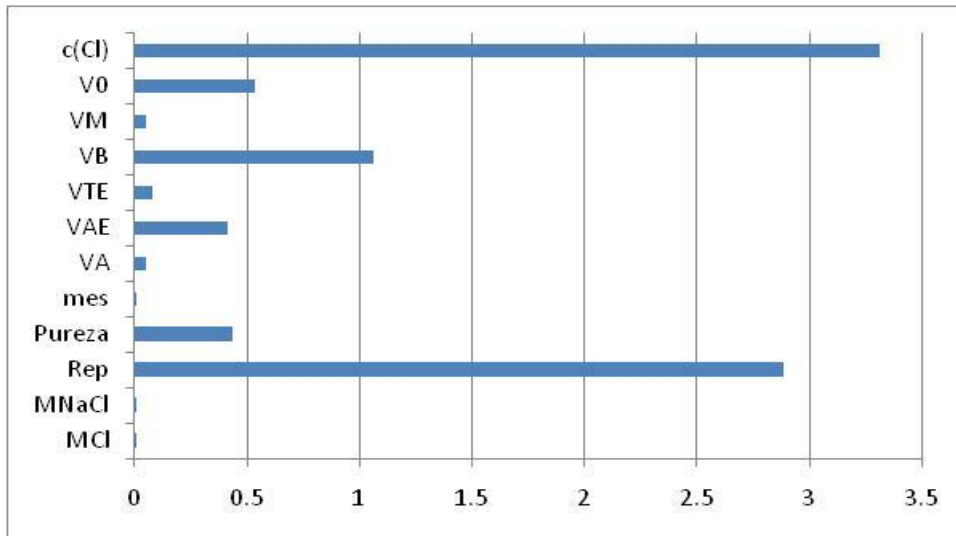
VARIABLES DE SALIDA	VALOR mg/L
Ion cloruro	1.458632774
Incertidumbre expandida	0.096571
Incertidumbre estándar	0.048286

Fuente : Autor

H) Diagrama de barras

La Gráfica 18 muestra cual de las variables del mensurando contribuye más en la incertidumbre de la medición.

Gráfica 18 Diagrama de barras para el método de ensayo ASTM D 512 Método A



Fuente: autor

l) Conclusión

El contenido de cloruros para la muestra es $1.46 \text{ mg/L} \pm 0.097 \text{ mg/L}$. La variable que más contribuye en la medición es la repetibilidad global del método.

**ANEXO 8. CONCENTRACIÓN DE SAL EXPRESADO COMO NaCl,
MgCl₂ y CaCl₂ EN CRUDOS POR EL MÉTODO DE ENSAYO ASTM D
3230 [26,27]**

A) Puesto de trabajo

Esta norma se lleva a cabo en el puesto de Negros

B) Mensurando

Contenido de sal expresado como NaCl, MgCl₂ y CaCl₂ en crudos por medición potenciométrica utilizando una curva de calibración.

C) Ecuación matemática del mensurando

La expresión matemática que permite calcular el contenido sal en crudos es

$$[\mathit{Sal}] = Rep \times mml \times fv \equiv \left[\frac{\text{lbs}}{1000 \text{ bbl}} \right]$$

Donde

Rep Repetibilidad o reproducibilidad del método

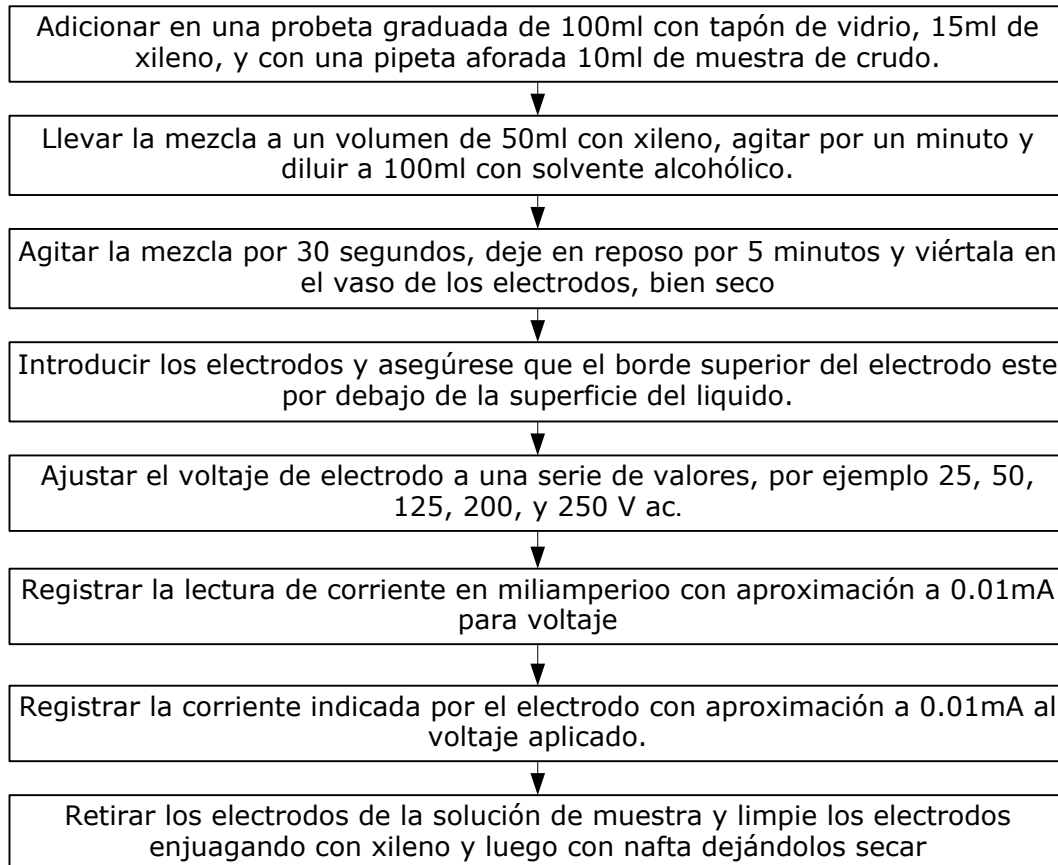
mml modelo matemático lineal

fv factor de volumen

D) Diagrama de flujo del procedimiento del método de ensayo

El procedimiento para la determinación del contenido de sal en crudos es mostrado en la Gráfica 19

Gráfica 19 Diagrama de flujo del procedimiento para el método de ensayo ASTM D 3230

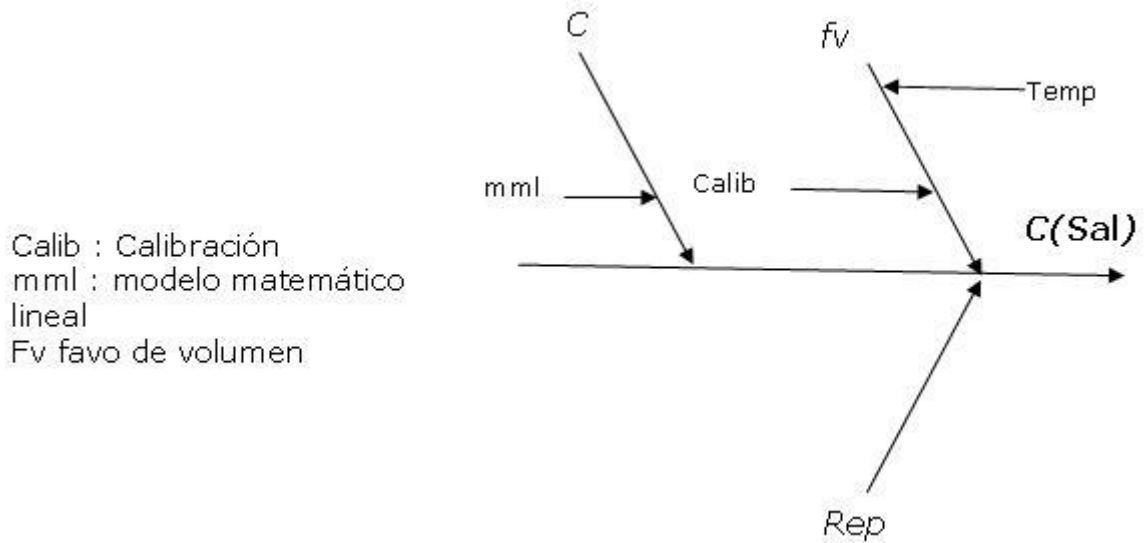


Fuente: Autor

E) Diagrama causa-efecto

La relación entre las fuentes de incertidumbre y las variables del mensurando, así como la relación entre las variables del mensurando y el mensurando y se presenta en el diagrama causa efecto de la Gráfica 20.

Gráfica 20 Diagrama causa efecto para el método de ensayo ASTM D 3230



F) Valores de entrada

La curva de calibración del equipo se realizó con la información de la Tabla 8

Tabla 8 Concentración y señal de instrumento para la curva de calibración del instrumento de medición de sal en crudos por el método de ensayo D 3230.

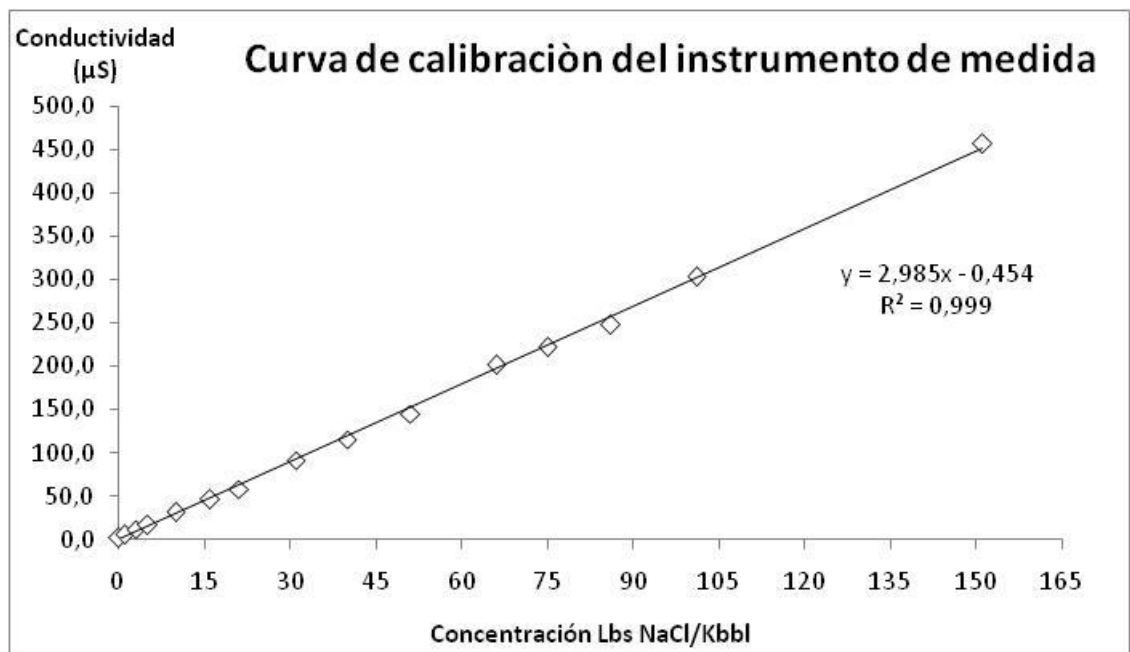
Concentración Lb NaCl/KBL	Señal del instrumento Conductividad (μ S)
0	1,8
1	5,2
3	12,4
5	17,0
10	31,2
16	45,8
21	58,2
31	91,8

40	115,5
51	145,0
66	202,0
75	222,0
86	248,0
101	303,0
151	456,0

Fuente: Autor

La Gráfica 21 muestra que los señal vs la concentración de patrones para la determinación es lineal y que se puede aplicar la metodología propuesta.

Gráfica 21 Curva de calibración lineal del instrumento de medición de sal en crudos



Fuente: Autor

La muestra se midió es una vez y tiene un valor de 20,4. La Tabla 9 presenta la información de salida al aplicar la metodología propuesta para la estimación de la incertidumbre de una curva de calibración lineal

Tabla 9 Resultados obtenidos al aplicar la metodología para la determinación de la incertidumbre de un modelo matemático lineal

Modelo matemático lineal		
Intercepto	a	- 0.454942674
Pendiente	b	2.985881492
Error típico	sy/x	4.38413644
Coefficiente de correlación múltiple	r	0.999492597
Observaciones	n	15
Respuesta del instrumento de medida para la solución de concentración desconocida	Ao	20.4
Numero de mediciones del instrumento para la solución de concentración desconocida	m	1
Concentración de la solución desconocida	Co	6.984518
Incertidumbre de la concentración de la solución desconocida	u(Co)	1.550961

Fuente: autor

Una vez obtenida la incertidumbre por la curva de calibración lineal se introducen el resto de valores de entrada en la hoja de cálculo como lo muestra la Tabla 10

Tabla 10 Valores de entrada para la hoja de cálculo del método de ensayo ASTM D 3230

VALORES DE ENTRADA						
VARIABLE	FUENTE	VALOR	UNIDAD	INCERTIDUMBRE	DISTRIBUCIÓN	Obtención de información
Rep	Repetibilidad	1	Adimensional	0,046678762	Estándar	Carta de control
mml	Modelo lineal	7	Lbs/1000 bbl	1,550961374	Estándar	Metodología propuesta

fv	Calibración	1	Adimensional	0,04	Rectangular	Metrologo
fv	Temperatura	10	Adimensional	2,2	Rectangular	Analista

Fuente: Autor

G) Estimación de la incertidumbre expandida

La Tabla 11 resume los valores obtenidos al aplicar la metodología desarrollada como son el valor del mensurando, la incertidumbre combinada y la incertidumbre expandida

Tabla 11 Resultados de la hoja de cálculo para el método de ensayo ASTM D 3230

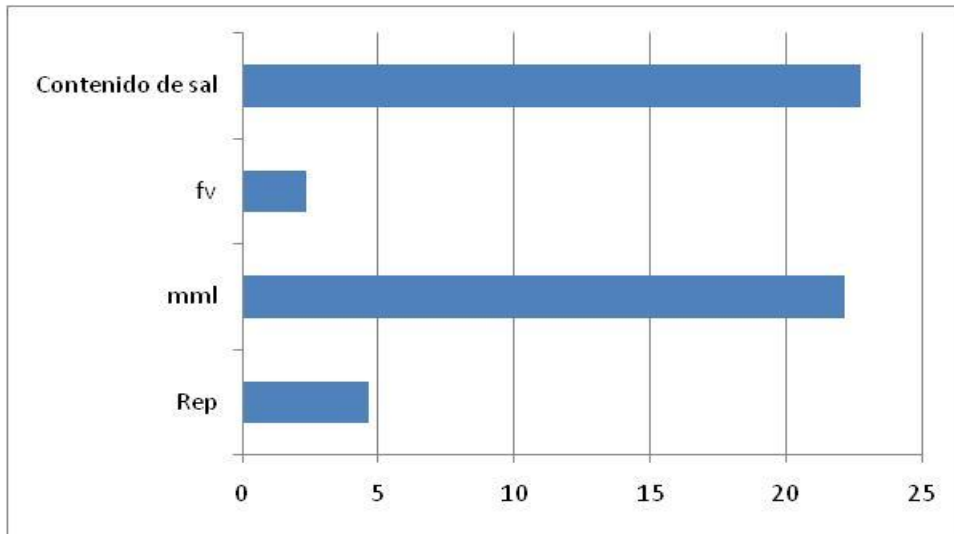
VARIABLES DE SALIDA	VALOR mg/L
Contenido de sal	7
Incertidumbre expandida	3,186678
Incertidumbre estándar	1,593339

Fuente : autor

H) Diagrama de barras

La Gráfica 22 muestra cual de las variables del mensurando contribuye más en la incertidumbre de la medición.

Gráfica 22 Diagrama de barras para el método de ensayo ASTM D 3230




I) Conclusión

El contenido de sal para la muestra es $7,0 \text{ Lbs/1000 bbl} \pm 3,2 \text{ Lbs/1000 bbl}$. La variable que más contribuye en la medición es la del modelo lineal.

ANEXO 9. ASISTENCIA A CAPACITACIÓN DE LA ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Se presenta a continuación un reporte de asistencia a capacitación de estimación de la incertidumbre al personal de la Coordinación Inspección de Calidad.

Gráfica 23 Reporte de capacitación al personal de la Coordinación Inspección de Calidad



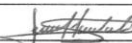
REGIONAL GESTIÓN HUMANA MAGDALENA MEDIO
COORDINACIÓN DE DESARROLLO HUMANO Y ORGANIZACIONAL
"LISTA DE ASISTENCIA"

GCB-DLD-F-003

NOMBRE DEL PROGRAMA: Hoja de cálculo para la estimación de la incertidumbre
 LUGAR: Salón de reuniones Gerencia de producción
 FECHA: 11 de febrero del 2010
 HORARIO: 2:00 pm
 EXPOSITOR (ES): Hector Alcides Contreras
 DURACIÓN: 2:00 horas
 EMPRESA RESPONSABLE DEL EVENTO: Ecopetrol S.A
 COMPETENCIA A MEJORAR: Estimación de la incertidumbre de los métodos de ensayo.

IMPORTANTE:
POR FAVOR ESCRIBA MUY CLARO SU NOMBRE Y EL NÚMERO DE SU REGISTRO

No.	REGISTRO	NOMBRES Y APELLIDOS	DEPENDENCIA	A.M. FIRMA	P.M. FIRMA
1	22733	Adrian Maldonado	10000302		
2	24166	JADEA MILENA BARRERA	10000302		
3	20894	Albeiro Alarín V	10000302		
4	200370	Martha Edith Quiñonez	10000302		
5	2-3561	Juan E Barroso D	10000302		
6	2-3531	José Carlos Orozco H	10000302		
7	01582	Oscar Anko Rincón Cruz	10000302		
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					

FIRMA DEL PROGRAMADOR: 

FIRMA DEL INSTRUCTOR: Hector A. Contreras

Fuente : Coordinación Inspección de Calidad.