

IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS PARA LA DETERMINACIÓN  
DE LA CALIDAD DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS BAJO LOS LINEAMIENTOS DE LA  
NORMA NTC ISO/IEC 17025:2017 EN EL LABORATORIO DE FÍSICOQUÍMICA DE LA  
CORPORACIÓN PARA LA INVESTIGACIÓN DE LA CORROSIÓN

OMAR ALEXÁNDER BECERRA GÁFARO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2023

IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS PARA LA DETERMINACIÓN  
DE LA CALIDAD DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS BAJO LOS LINEAMIENTOS DE LA  
NORMA NTC ISO/IEC 17025:2017 EN EL LABORATORIO DE FÍSICOQUÍMICA DE LA  
CORPORACIÓN PARA LA INVESTIGACIÓN DE LA CORROSIÓN

OMAR ALEXÁNDER BECERRA GÁFARO

DIRECTOR:

PhD. FABIÁN ALIRIO RIOS ANGARITA

Químico

CO-DIRECTOR:

MsC. JENNY ANDREA OVIEDO VILLAMIZAR

Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2023

## DEDICATORIA

Dedico este triunfo académico principalmente...

A Dios, por permitirme vivir a plenitud cada uno de los días en los que se llevó a cabo las respectivas etapas en mi formación profesional, personal y espiritual.

A mi Padre por apoyarme y enseñarme que la disciplina, el trabajo duro y la fe en uno mismo puede derribar barreras de toda índole; y sobre todo por demostrarme que la honradez es el mejor sello ético y profesional que cualquier persona puede tener.

A mi Madre por enseñarme que: la pasión es la mejor luz que guía en tiempos de paz y tormenta, el cuidado y prevención es la mejor forma de demostrar nuestro amor, y que el criterio se construye con sabiduría y determinación.

A mis Abuelitos por mostrarme que el valor y tamaño de los sueños no conoce de formas o límites, más cuando se pretende impactar de forma positiva en la vida de quienes nos amán y rodean.

A Dianny y Sídney por ser mis compañeras de vida, por acompañarme en los buenos y malos momentos, y sobre todo por ser las autoras de los mejores momentos.

A Mi Tía Marínela, por saber estar ahí y demostrarme que cuando las personas amán o quieren sabrán buscar la manera y la forma de estar siempre presentes.

A mis tíos, primos, amigos, profesores, familiares, y personas que creyeron en mí... solamente me que queda decirles de corazón, ¡Gracias!

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), por proporcionarme las Herramientas Necesarias para llevar a cabo y concretar mi formación profesional.

A la Escuela de Química UIS, por ser mi segundo hogar, hogar donde recibí las cátedras que me permitieron construir un criterio profesional y personal frente a los respectivos procesos que ocurren día a día en la Sociedad.

A la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC) por proponer proyectos que fomenten el acercamiento Académico-Industrial.

Al PhD. Fabián Alirio Ríos Angarita (Director UIS), por guiarme y aconsejarme en cada de las etapas de ejecución del respectivo proyecto.

A Jenny Andrea Oviedo Villamizar (Co-directora CIC), por proporcionar un espacio de aprendizaje y facilitar el acercamiento Industria-Universidad mediante la creación del vigente convenio UIS-CIC.

A la Futura PhD. y premio Nobel en Fisiología y Medicina Angie Sídney Naranjo García, amiga e integrante del Grupo de Investigación en Neurociencias y Comportamiento (NYC UIS-UPB), por la guía y asesoramiento estadístico, la cual fue clave para el proceso de análisis del presente proyecto.

A Lissette Adarme (Natalia), por ser mi amiga incondicional y apoyarme en cada de las etapas y procesos que vivimos juntos. Te Quiero Montones “Cassette”. Gracias por ser esa Hermana que la vida me dio.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>Lista de Tablas .....</b>	<b>9</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>12</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>13</b>
<b>1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>	<b>15</b>
<b>2 JUSTIFICACION.....</b>	<b>17</b>
<b>3. MARCO CONCEPTUAL .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 NTC ISO/IEC 17025: 2017.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2 NORMATIVA COLOMBIANA ASOCIADA A EVALUACIÓN DE CALIDAD EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS. ....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.1 MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR PARA DETERMINAR LA DENSIDAD, LA DENSIDAD RELATIVA O LA GRAVEDAD API DEL PETRÓLEO CRUDO Y LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO MEDIANTE EL MÉTODO DE DENSÍMETRO (ASTM D1298):.</b>	<b>20</b>
<b>3.2.2 MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR PARA DETERMINACIÓN DE AGUA EN PETRÓLEOS CRUDOS MEDIANTE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE KARL FISCHER (ASTM D4377):</b>	<b>21</b>
<b>3.3 PARÁMETROS DE DESEMPEÑO .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.1 PRECISIÓN .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.1.1 REPETIBILIDAD: .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.1.2 REPRODUCIBILIDAD:.....</b>	<b>23</b>

3.3.1.3 PRECISIÓN INTERMEDIA:	23
3.3.2 INCERTIDUMBRE:	23
3.3.3 SESGO	24
4. OBJETIVOS	25
4.1 OBJETIVO GENERAL	25
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
5. METODOLOGÍA	26
5.1 REALIZACIÓN DEL ESQUEMA DE PLANEACIÓN	26
5.1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	26
5.1.2 RECONOCIMIENTO DE RECURSOS PARA LA IMPLEMENTACIÓN	27
5.1.3 GENERACIÓN DE DOCUMENTACIÓN	28
5.1.4 CRITERIOS PROPUESTOS	29
5.2 IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS NORMALIZADOS	29
5.2.1 RECEPCIÓN DE MUESTRAS	29
5.2.2 EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS FÍSICOQUÍMICOS PARA EL ANÁLISIS DE CRUDO SEGÚN LA ASTM	29
5.2.2.1 GRAVEDAD API:	30
5.2.2.2 CONTENIDO DE AGUA:	32

<b>5.3 EVALUACION CON RESPECTO A LA EJECUCION DE LOS MÉTODOS DE ENSAYO IMPLEMENTADOS .....</b>	<b>34</b>
<b>5.3.1 ESTIMACION PARAMETROS DE DESEMPEÑO</b>	
<b>INTRALABORATORIO.....</b>	<b>34</b>
<b>5.3.1.1 ANOVA DE UN FACTOR.....</b>	<b>34</b>
<b>5.3.1.2 ANOVA DE DOS FACTORES.....</b>	<b>36</b>
<b>5.3.1.3 INCERTIDUMBRE.....</b>	<b>39</b>
<b>5.3.2 ESTIMACION PARAMETROS DE DESEMPEÑO</b>	
<b>INTERLABORATORIO.....</b>	<b>46</b>
<b>6. DATOS.....</b>	<b>47</b>
<b>6.1 Gravedad API.....</b>	<b>47</b>
<b>6.1.1 Datos Pruebas Interlaboratorio .....</b>	<b>47</b>
<b>6.1.2 Datos Pruebas Intralaboratorio .....</b>	<b>48</b>
<b>6.1.2.1 Componente Homogeneidad .....</b>	<b>48</b>
<b>6.1.2.2 Componente Heterogeneidad .....</b>	<b>49</b>
<b>6.2 Humedad por titulación KF .....</b>	<b>51</b>
<b>6.2.1 Datos Pruebas Interlaboratorio .....</b>	<b>51</b>
<b>6.2.2 Datos Pruebas Intralaboratorio .....</b>	<b>52</b>
<b>6.2.2.1 Componente Homogeneidad .....</b>	<b>52</b>
<b>6.2.2.2 Componente Heterogeneidad .....</b>	<b>53</b>

<b>7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	61
<b>7.1 Gravedad API</b> .....	61
<b>7.2 Karl Fischer</b> .....	63
<b>8. CONCLUSIONES</b> .....	66
<b>9. REFERENCIAS</b> .....	67

## Lista de Tablas

Tabla 1. Equipos Necesarios para la Implementación de los Ensayos .....	27
Tabla 2. Materiales Necesarios para la Implementación de los Ensayos .....	27
Tabla 3. Reactivos Necesarios para la Implementación de los Ensayos .....	28
Tabla 4. Targets Establecidos por Parámetro .....	29
Tabla 5. Ensayos ejecutados en el Laboratorio de Fisicoquímica- CIC .....	29
Tabla 6. Porción de muestra a analizar dependiendo de la cantidad de agua. ....	34
Tabla 7. Porción de muestra a analizar dependiendo de la cantidad de agua. ....	34
Tabla 8. Conjunto de datos modelo (2x2x5).....	36
Tabla 9. Esquema Pruebas Interlaboratorio .....	46
Tabla 10. Datos Gravedad API Pruebas Interlaboratorio ASTM Junio 2022.....	47
Tabla 11. Resultados Generales Prueba Interlaboratorio ASTM Junio 2022 ITEM Gravedad API. ....	47
Tabla 12. “Z Score” Prueba Interlaboratorio ASTM Junio 2022 ITEM Gravedad API. ....	48
Tabla 13. Datos Homogeneización Hidrómetro 4H (Muestra Interlaboratorio).....	48
Tabla 14. Valores de Grubbs Conjunto de Datos “Homogeneidad Hidrómetro 4H”. ....	48
Tabla 15. Resultados ANOVA-One Way Homogeneidad Hidrómetro 4H. ....	49
Tabla 16. Resultados Evaluación Trazabilidad Muestra Interlaboratorio. ....	49
Tabla 17. Datos Grados API en Matriz de Crudo Liviano CIC-005-22(Hidrómetro 4H). .....	49
Tabla 18. Datos con Corrección de Sesgo Grados API en Matriz de Crudo Liviano CIC- 005-22(Hidrómetro 4H).....	50
Tabla 19. Valores de Grubbs Conjunto de Datos “Crudo Liviano API”. ....	50

Tabla 20. Resultados ANOVA-One Way Heterogeneidad Gravedad API Hidrómetro 4H. .....	50
Tabla 21. Incertidumbre Hidrómetro 4H. ....	51
Tabla 22. Datos Humedad KF Pruebas Interlaboratorio ASTM Junio 2022 .....	51
Tabla 23. Resultados Generales Prueba Interlaboratorio ASTM Junio 2022 ITEM Humedad Karl Fischer.....	51
Tabla 24. “Z Score” Prueba Interlaboratorio ASTM Junio 2022 ITEM Humedad Karl Fischer. ....	52
Tabla 25. Datos de Homogeneización Titulador Potenciómetro Tritino Plus KF 870 (Patrón). ....	52
Tabla 26. Valores de Grubbs Conjunto de Datos “Homogeneidad Método Humedad Karl Fischer”.....	52
Tabla 27. Resultados ANOVA-One Way Homogeneidad Metodo Humedad Karl Fischer. ....	52
Tabla 28. Resultados Evaluación Trazabilidad Patrón Merck KF 1%. ....	53
Tabla 29. %Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Liviano CIC-005-22 .....	53
Tabla 30. Datos con corrección de sesgo %Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Liviano CIC-005-22 .....	54
Tabla 31. Valores de Grubbs Conjunto de Datos “%Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Liviano CIC-005-22”. ....	54
Tabla 32. Resultados ANOVA Heterogeneidad Método Humedad Karl Fischer “Matriz Crudo Liviano CIC-005-22”.....	55
Tabla 33. Incertidumbre Titulador Potenciométrico Karl Fischer. “Crudo Liviano” .....	55

Tabla 34. %Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Mediano CIC-003-22 .....	56
Tabla 35. Datos con corrección de sesgo %Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Mediano CIC-003-22.....	56
Tabla 36. Valores de Grubbs Conjunto de Datos “%Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Mediano CIC-003-22” .....	57
Tabla 37. Resultados ANOVA Heterogeneidad Método Humedad Karl Fischer “Matriz Crudo Mediano CIC-003-22” .....	57
Tabla 38. Incertidumbre Titulador Potenciométrico Karl Fischer. “Crudo Mediano” ....	58
Tabla 39. %Humedad determinada por Titulación Potenciametria Karl Fischer en Matriz de Crudo Pesado CIC-002-22.....	58
Tabla 40. Datos con corrección de sesgo %Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Pesado CIC-002-22 .....	59
Tabla 41. Valores de Grubbs Conjunto de Datos “%Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Pesado CIC-002-22” .....	59
Tabla 42. Resultados ANOVA Heterogeneidad Método Humedad Karl Fischer “Matriz Crudo Pesado CIC-002-22” .....	60
Tabla 43. Incertidumbre Titulador Potenciométrico Karl Fischer. “Crudo Pesado” .....	60

## Lista de Figuras

Figura 1. Chase Instrument 4H (n.d.-b).....	21
Figura 2. Reacción de Karl-Fischer para la determinación de agua en petróleos crudos.	21
Figura 3. Lectura de Escala según el tipo de fluido.....	30
Figura 4. Titulador Karl Fischer Titrino Plus 870 con Impresora .....	32
Figura 5. Histograma de Frecuencia, Gravedad API, Hidrometro Opaco a 15°C por D1298-12b (2017), (° API) Crudo –CO2203 .....	61
Figura 6. Mediciones API, Crudo Liviano .....	62
Figura 7. Histograma de Frecuencia. % Agua, Potenciometria KF por D4377-00 (2011) (% masa). Crudo –CO2203 .....	63
Figura 8. Interacción Factores DIA*ANALISTA, KF Crudo Pesado .....	64
Figura 9. Interacción Factores DIA*ANALISTA, KF Crudo Liviano y Crudo Mediano .....	64

## RESUMEN

**Título:** Implementación De Métodos Fisicoquímicos Para La Determinación De La Calidad De Hidrocarburos Líquidos Bajo Los Lineamientos De La Norma NTC ISO/IEC 17025:2017 En El Laboratorio De Fisicoquímica De La Corporación Para La Investigación De La Corrosión.

**Autor:** Becerra G. Omar A., Ríos A. Fabián A., Oviedo V. Jenny A.

**Palabras Clave:** Implementación, Parámetros Fisicoquímicos, Hidrocarburos Líquidos

**Descripción:** El petróleo es crucial para la economía mundial debido a su papel como principal fuente de energía, impulsando sectores clave como el transporte, la industria y la generación de electricidad. Además, es un componente fundamental en la fabricación de numerosos productos, desde polímeros hasta insumos clínicos. Su disponibilidad y precio tienen un impacto significativo en la estabilidad económica global y en las políticas energéticas de la mayoría de países. Colombia cuenta con varios campos petroleros distribuidos en diferentes regiones del país, por lo que ofrecer servicios dirigidos hacia este sector representa nuevas opciones de ingreso económico. Actualmente la Línea Tecnológica de Fisicoquímica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC) se enfoca en la implementación de nuevos métodos útiles para evaluación de parámetros de carácter Fisicoquímico en Matrices de Petróleo y Crudo. El presente trabajo se encamina en la implementación de las Normas ASTM D1298-12b (2017) y D4377-00 para la medición de Gravedad API y % Humedad por Titulación Karl Fischer en tres clases de Petróleo (Liviano, Mediano y Pesado) bajo los lineamientos de la NTC ISO 17025. Finalmente, de una Totalidad de 4 ensayos ejecutados, 2 lograron cumplir con los criterios establecidos en el esquema de planeación inicial.

## ABSTRACT

**Title:** Implementation Of Physicochemical Methods For The Determination Of The Quality Of Liquid Hydrocarbons Under The Guidelines Of The Norm NTC ISO/IEC 17025:2017 In The Laboratory Of Physicochemistry Of The Corrosion Research Corporation.

**Author:** Becerra G. Omar A., Ríos A. Fabián A., Oviedo V. Jenny A.

**Keywords:** Implementation, Physicochemical Parameters, Liquid Hydrocarbons.

**Description:** Petroleum is crucial to the world economy due to its role as the main source of energy, driving key sectors such as transportation, industry and electricity generation. It is also a key component in the manufacture of numerous products, from polymers to clinical supplies. Its availability and price have a significant impact on global economic stability and the energy politics of most countries. Colombia has several oil fields distributed in different regions of the country, so offering services directed towards this sector represents new economic income options. Currently, the Technological Line of Physicochemistry of the Corrosion Research Corporation (CIC) is focused on the implementation of new methods used for the evaluation of physicochemical parameters in oil and crude oil matrices. The present work was focused on the implementation of ASTM D1298-12b (2017) and D4377-00 Standards for the measurement of API Gravity and % Humidity by Karl Fischer Titration in three classes of Oil (Light, Medium and Heavy) under the guidelines of NTC ISO 17025. Finally, out of a total of 4 tests performed, 2 were able to meet the criteria established in the initial planning scheme.

## 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A nivel mundial, la industria petrolera ha desempeñado un papel principal en el desarrollo de las economías, debido a su importancia estratégica en los ingresos nacionales. El petróleo es considerado aún como el producto más utilizado en el abastecimiento energético del mundo. <sup>[1]</sup> En muchos países, el comercio de petróleo hace un aporte significativo a las transacciones en la balanza de pagos, en otras palabras, el petróleo es un producto que se comercializa a nivel internacional y que tiene su propio mercado, del que dependen muchas empresas exportadoras para obtener divisas. <sup>[2]</sup> Esto se evidencia claramente en el desarrollo socioeconómico de algunos países Latinoamericanos al comparar las exportaciones con el PIB; Petrobras (85,6 miles de millones de facturación anual) empresa brasileña (PIB, 1.445 billones USD a 2020) es, de hecho la petrolera más grande de América Latina, en tanto que PDVSA (29,9 miles de millones) en Venezuela (PIB, US\$47.255 millones a 2020) se ubicaría 3ra en el ranking y Ecopetrol (18,5 millones) de Colombia (271.3 miles de millones USD a 2020) se encuentra en 5to lugar.<sup>[3]</sup>

En Colombia, el sector minero-energético desempeña un papel importante en el desarrollo económico del país. En la actualidad, los hidrocarburos líquidos componen gran parte de la matriz energética de Colombia, dados los recursos minerales no renovables producidos por el sector. Es así, que, del total de PIB, el sector minero-energético aporta un promedio del 9% y cerca del 70% en exportaciones, generando ingresos para la nación que se traducen en impuestos y regalías, permitiendo el desarrollo de la infraestructura y el fortalecimiento del sector salud.<sup>[4]</sup>

La determinación del volumen de hidrocarburo producido en cada campo es realizada por cada una de las empresas exploradoras bajo la vigilancia del Ministerio de Minas y Energía (según el Decreto 1895 de 1973). Sin embargo, el 23 de diciembre de 2016, este mismo Ministerio emitió la Resolución 41251 de 2016, informando los lineamientos para llevar a cabo la medición del volumen y la determinación de la calidad de la producción de hidrocarburos en Colombia y estableciendo como parámetros de calidad: la gravedad API, el contenido de agua, el contenido de sedimentos, el contenido de azufre y el contenido de sal en hidrocarburos líquidos, de acuerdo con la última versión de las normas descritas en el Artículo 6 del Título 2 de esta Resolución. Es imperativo resaltar que la Resolución indica la necesidad de realizar estos ensayos por un laboratorio que cumpla con los requisitos técnicos de la norma NTC ISO/IEC 17025, norma que establece los requisitos que deben cumplir los laboratorios de ensayo y calibración para garantizar la competencia técnica y la fiabilidad de los resultados analíticos. <sup>[5]</sup>

Dado lo anterior, el área de Fisicoquímica de la CIC, que desde sus inicios ha tenido como misión el desarrollo de proyectos y servicios de laboratorio especializados, principalmente, en el área de corrosión, en diversas operaciones del sector Oil&Gas, evidenció la necesidad de fortalecer su portafolios de servicios, de manera que se mantengan a la vanguardia del mercado, dando origen a una nueva línea de negocios para la evaluación de la calidad de hidrocarburos líquidos, teniendo como mercado potencial las actividades de producción y transporte de hidrocarburos del Magdalena Medio y campos de departamentos vecinos. <sup>[6]</sup>

## 2 JUSTIFICACION

La CIC tiene como visión para el año 2024 ser un centro de desarrollo tecnológico de excelencia generando soluciones confiables, innovadoras y sostenibles, a través de sus diferentes líneas tecnológicas y de estudio. Una de ellas es el área de Físicoquímica, que se enfoca en el desarrollo de proyectos y servicios de laboratorio especializados en corrosión y control de calidad de fluidos para dar soporte técnico permanente a la operación de campos del sector hidrocarburos y otros sectores industriales. <sup>[7]</sup>

Dado lo anterior, es necesaria la búsqueda, el estudio y la implementación continúa de diferentes tipos de regulaciones asociadas con la evaluación del control de calidad de estos fluidos. Esta implementación ha permitido al laboratorio de físicoquímica de la CIC, visualizar una nueva oportunidad de negocio para su sostenibilidad en el corto plazo (2 años), mediano plazo (5 años) y largo plazo (10 años), con respecto a la evaluación de la calidad de los crudos de producción y transporte en el país. Esto permite un posicionamiento estratégico en el mercado regional y nacional; en consecuencia, se incrementa el nivel de ingresos, equipos e infraestructura. Acelerando el procesamiento oportuno de las muestras, aumentando de esta manera la capacidad de análisis. <sup>[8]</sup>

Para la CIC, en general, implementar este proceso le permite afianzar una metodología para el aseguramiento de la calidad de los ensayos y poder llevar este proceso en el futuro, en términos de acreditación. Además, la realización de este tipo de proyectos permite la extensión a las demás matrices, utilizando como plus, la experiencia, los conocimientos y las lecciones aprendidas en este proceso de implementación en el Laboratorio del área de Físicoquímica, <sup>[8]</sup> área que trabaja para mantener su visión de ser un laboratorio líder en el campo del monitoreo de corrosión y en el control de calidad de fluidos de producción. Esto

se logra a través de la ejecución de servicios con los más altos niveles de calidad, seguridad y confiabilidad, enmarcados en la norma NTC ISO/IEC 17025; y la generación de propuestas de investigación que contribuyen a la solución de problemas. También, el laboratorio tiene en cuenta el soporte técnico permanente que asegura la adecuada gestión para el control de corrosión y control de fluidos en procesos de tratamiento de gas e hidrocarburos, principalmente. <sup>[8]</sup>

### **3. MARCO CONCEPTUAL**

#### **3.1 NTC ISO/IEC 17025: 2017.**

La norma internacional NTC ISO 17025 fue publicada por la Organización Internacional de Normalización (ISO) en el año 1999 y se ha actualizado por última vez en el año 2017, esta norma establece los requisitos generales para garantizar la competencia técnica de los laboratorios de ensayo y calibración sin importar su tamaño o actividad, especificando los lineamientos para la gestión de control, calidad, documentación, personal, instalaciones, calibración, evaluación de trazabilidad, entre otros. Además, es relevante para organismos de acreditación, clientes y otros interesados que utilizan los servicios de laboratorios de ensayo y calibración. En el contexto de la implementación en el Laboratorio de Físicoquímica de la CIC, se ejecutaron planes que ayudaron a sustentar parte del cumplimiento de los lineamientos establecidos en los numerales 6 y 7 de la NTC ISO 17025.

Los lineamientos del numeral 6 explican las generalidades a tener en cuenta sobre los recursos del laboratorio, como equipamiento adecuado y calibrado, el personal altamente calificado, un lugar de trabajo que cumpla con los estándares ambientales, y por último, que los productos y servicios sean adecuados y utilizados únicamente cuando se requieran y siempre que el suministro por parte de los proveedores se lleve del modo correcto (con registro incluido).

En cuanto a los requisitos específicos del numeral 7, la norma establece que deben seguirse los procesos adecuados para la revisión de solicitudes, ofertas y contratos. Que los métodos ha emplear estén en concordancia con los requerimientos del cliente, y, por lo tanto, se debe llevar un registro de los mismos. También, el laboratorio debe garantizar que los métodos a

emplear son válidos y están debidamente verificados para asegurar la validez de los resultados reportados.

### **3.2 NORMATIVA COLOMBIANA ASOCIADA A EVALUACIÓN DE CALIDAD EN HIDROCARBUROS LÍQUIDOS.**

La resolución 41251 de 2016 del Ministerio de Minas y Energía establece que la evaluación de la calidad de los hidrocarburos producidos en Colombia para asegurar una correcta liquidación de las regalías se lleva a cabo mediante la aplicación de la normatividad de la ASTM International. Los métodos fisicoquímicos utilizados en esta implementación, se describen en detalle a continuación. <sup>[5]</sup>

#### **3.2.1 MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR PARA DETERMINAR LA DENSIDAD, LA DENSIDAD RELATIVA O LA GRAVEDAD API DEL PETRÓLEO CRUDO Y LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO MEDIANTE EL MÉTODO DE DENSÍMETRO (ASTM D1298):**

Este ensayo cubre la determinación en el laboratorio utilizando un hidrómetro de vidrio, midiendo la densidad o la gravedad API del petróleo en relación con el agua a temperaturas iguales y a una presión de vapor de 101,325 kPa o menos. Con esto puede clasificarse la sustancia en: condensada ( $> 40^\circ$  API), liviana ( $30-39,9^\circ$  API), mediana ( $22-29,9^\circ$  API), pesada ( $10-21,9^\circ$  API) y extrapesada ( $< 9,9^\circ$  API). Para llevar a cabo el método se utiliza un hidrómetro a una temperatura específica, este tiene como principio que la gravedad de un líquido es directamente proporcional a la profundidad de inmersión, por lo que el hidrómetro apropiado a la temperatura específica se baja dentro de la porción de muestra, que se encuentra a una temperatura similar, hasta que se estabilice. <sup>[11]</sup>

Figura 1. Chase Instrument 4H (n.d.-b).



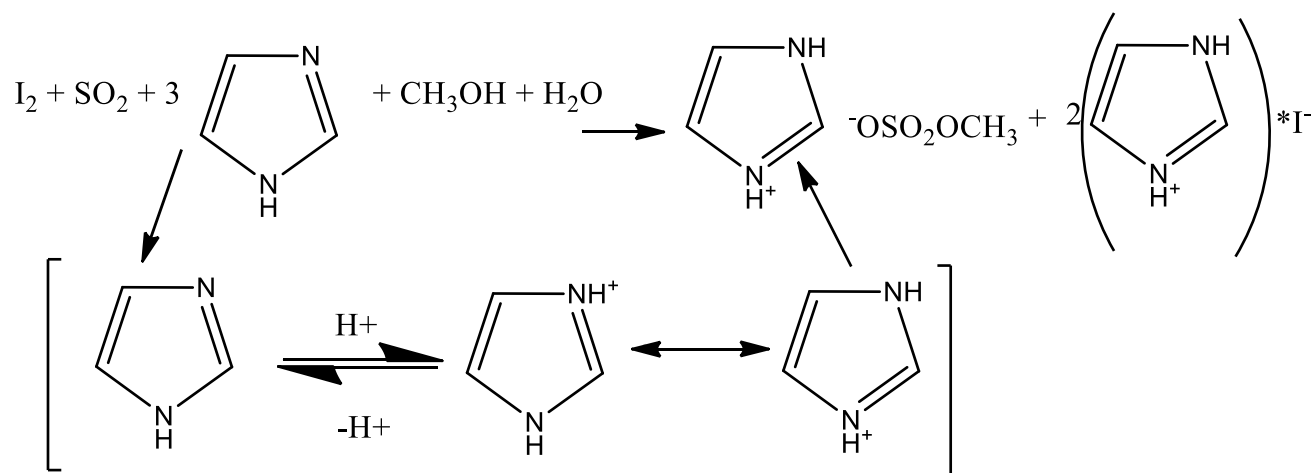
Nota: Tomado, Long form petroleum API | Chase Instrument 4H (n.d.-b).  
<https://www.thomassci.com/Instruments/Hydrometers/ /LONG-FORM-PETROLEUM-API?q=Hydrometer%2029-41>

### 3.2.2 MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR PARA DETERMINACIÓN DE AGUA EN PETRÓLEOS CRUDOS MEDIANTE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE KARL FISCHER (ASTM D4377):

Este ensayo se realiza a través de una valoración de Karl-Fischer; el objetivo es la determinación de agua en un rango de 0,02 a 2% en el crudo. Por lo tanto, realizar este ensayo es importante en la refinación, compra y venta de crudo. El reactivo de Karl-Fischer a emplear contiene  $I_2$ , una base que puede ser imidazol (considerando el método libre de piridina), y  $SO_2$  disueltos en alcohol. Ocurre un proceso de oxidación de  $SO_2$  mediante el  $I_2$ .

[9]

Figura 2. Reacción de Karl-Fischer para la determinación de agua en petróleos crudos.



El método emplea un mezclador para homogeneizar la muestra cruda. La reacción describe el principio químico de la norma ASTM 4377-00, donde el yodo está incorporado en el reactivo de Karl-Fischer y el contenido de agua es determinado midiendo la cantidad de yodo consumido como resultado de esta reacción; el punto final de la titulación se alcanza visualmente cuando ocurre un cambio de color amarillo intenso a ámbar, este es causado por un exceso de yodo cuando se ha consumido toda el agua.

### **3.3 PARÁMETROS DE DESEMPEÑO**

En el contexto de verificación y validación según la Norma NTC ISO 17025(2017), los parámetros de desempeño se refieren a las medidas cuantitativas que se utilizan para evaluar y garantizar la calidad, confiabilidad y cumplimiento de los requisitos de los métodos analíticos y procesos de medición. A continuación, se presentan las definiciones de aquellos parámetros de desempeño involucrados en el contexto de verificación de las Normas ASTM 1298-b y 4377-00 en el laboratorio de Fisicoquímica de la CIC:

#### **3.3.1 PRECISIÓN**

Este parámetro se evalúa en términos de repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad.

##### **3.3.1.1 REPETIBILIDAD:**

Se refiere a la capacidad de obtener resultados consistentes al repetir el mismo procedimiento de medición en condiciones similares. Es importante en un laboratorio de Química para asegurar que los resultados obtenidos en mediciones repetidas sean consistentes y confiables.

La repetibilidad garantiza la consistencia en los resultados y reduce la variabilidad dentro del laboratorio.

#### **3.3.1.2 REPRODUCIBILIDAD:**

Es la capacidad de obtener resultados similares entre diferentes laboratorios utilizando el mismo método de medición. Es esencial en un laboratorio de Química para garantizar que los resultados puedan ser comparables y generalizables en diferentes entornos. La reproducibilidad permite establecer estándares comunes y asegurar la confiabilidad de los resultados más allá de un laboratorio específico.

#### **3.3.1.3 PRECISIÓN INTERMEDIA:**

Hace referencia a la variabilidad dentro de un laboratorio y se refiere a la capacidad de obtener resultados consistentes en diferentes instrumentos, operadores y condiciones de medición. Permite determinar la variabilidad inherente al método analítico y al desempeño del laboratorio. La evaluación de la precisión intermedia garantiza la consistencia y confiabilidad de los resultados en diferentes situaciones dentro del mismo laboratorio.

#### **3.3.2 INCERTIDUMBRE:**

Es una medida cuantitativa que estima el rango de valores posibles alrededor de un resultado de medición. En un laboratorio de Química, la incertidumbre proporciona información sobre la confiabilidad de los resultados y la variabilidad asociada con el método de medición. Es esencial cuantificar y reportar la incertidumbre para que los resultados sean interpretados correctamente y puedan ser comparados con límites o especificaciones establecidos. <sup>[17]</sup>

### **3.3.3 SESGO**

Es la diferencia sistemática entre el valor verdadero y el valor medido. En un laboratorio de Química, el sesgo puede afectar la precisión y confiabilidad de los resultados. Identificar y corregir el sesgo es esencial para asegurar que las mediciones se acerquen al valor verdadero y así evitar errores sistemáticos en los resultados analíticos.

### **3.3.4 PRUEBAS INTERLABORATORIO**

El estudio de calidad de las mediciones analíticas puede hacerse mediante programas de pruebas, en el que participan simultáneamente varios laboratorios. El más común es el ensayo de aptitud (pruebas Interlaboratorio) en el que se distribuyen alícuotas de materiales homogéneos a una serie de laboratorios para su análisis con cierta regularidad y los datos resultantes se informan a un organizador central. El material distribuido se diseña de forma que se asemeje lo más posible a las muestras que normalmente se someten a análisis en el campo de aplicación correspondiente, y cada laboratorio analiza su parte utilizando su propio sistema de medición. Los resultados de todos los análisis se distribuyen a todos los participantes, que obtienen información sobre cómo se comparan sus mediciones con respecto a los demás, cómo mejoran o empeoran sus propias mediciones en el tiempo y cómo se comparan estas con una norma de calidad externa.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 OBJETIVO GENERAL**

- Implementar dos (2) métodos fisicoquímicos normalizados en hidrocarburos líquidos bajo los lineamientos de la norma NTC ISO/IEC 17025:2017 y la norma técnica ASTM que define los siguientes ensayos: determinación de gravedad API (ASTM D1298-12b), y Porcentaje de agua en Crudo por Karl Fisher (ASTM D4377-00).

### **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar un esquema de planeación y control para asegurar el cumplimiento de los requisitos del proceso que se encuentran definidos en los numerales 6 y 7 de la NTC ISO/IEC 17025:2017.
- Ejecutar en el Laboratorio de Fisicoquímica de la CIC, los métodos fisicoquímicos normalizados, siguiendo los pasos y pautas establecidos en el esquema de planeación y control.
- Evaluar el proceso de ejecución, mediante la estimación de los parámetros de desempeño y determinación de cumplimiento, acorde a los criterios establecidos.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1 REALIZACIÓN DEL ESQUEMA DE PLANEACIÓN

#### 5.1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

- Se hizo una revisión detallada de la norma *NTC ISO/IEC 17025:2017 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*, donde se establecen los requisitos de acreditación del sistema de gestión de calidad y las competencias técnicas de los laboratorios, para la realización de ensayos o calibraciones. <sup>[14]</sup>
- Se hizo una revisión detallada de la Norma *ASTM D1298*, donde se especifican los parámetros de ejecución para la prueba de medición de Gravedad API por Hidrómetro, en Hidrocarburos Líquidos.
- Se hizo una revisión detallada de la Norma *ASTM D4377*, donde se especifican los parámetros de ejecución para la prueba de Determinación de Porcentaje de Agua por Titulación Potenciométrica Karl Fischer, en Muestras de Petróleo Crudo.
- Se hizo una revisión de normatividad adicional asociada a la implementación de los parámetros fisicoquímicos y la realización de la verificación de los métodos de ensayo y cálculo de incertidumbre.

### 5.1.2 RECONOCIMIENTO DE RECURSOS PARA LA IMPLEMENTACIÓN

En las tablas 1 a 3 se presentó el listado de equipos, materiales y reactivos que fueron requeridos para llevar a cabo las implementaciones de los métodos de ensayo.

**Tabla 1.** Equipos Necesarios para la Implementación de los Ensayos

EQUIPO	PARÁMETRO	MARCA, MODELO
BALANZA ANALITICA	AGUA POR K.F.	MODELO ENTRIS MARCA SARTORIUS REF. BCE224-1S
TITULADOR POTENCIOMETRICO K. F.	AGUA POR K.F.	MARCA METROHM KF 870 TITRINO PLUS REF. 28701020
ULTRATURAX	AGUA POR K.F.	IKA T50 Digital 3787000
TERMÓMETROS	GRAVEDAD API	MARCA CHASE REF: 10012F
HIDRÓMETROS	GRAVEDAD API	MARCA CHASE REF:40002H,40003H,40004H

**Tabla 2.** Materiales Necesarios para la Implementación de los Ensayos

MATERIALES	GRAVEDAD API	CONTENIDO DE AGUA
HIDRÓMETROS DE VIDRIO	X	
EQUIPO BAÑO DE MARÍA PARA PRUEBAS API	X	
PROBETAS CON CAPACIDAD DE 500ML	X	
2 TERMÓMETROS LIQUIDO DE MERCURIO 12F	X	
VARILLA DE AGITACIÓN, DE VIDRIO, DE 400 MM DE LONGITUD	X	
JERINGAS 10 µL		X
JERINGAS DE 2,5 ML		X
JERINGAS DE 5 ML		X
JERINGAS DE 10 ML		X
JERINGAS DE 20 ML		X

**Tabla 3.** Reactivos Necesarios para la Implementación de los Ensayos

REACTIVO	GRAVEDAD API	% AGUA
AGUA DESTILADA TIPO I	X	
VAR SOL	X	
JABÓN EXTRA NEUTRO	X	
AGUA TIPO IV		X
METANOL (ANHIDRO)		X
XILENO, DE GRADO REACTIVO		X
CLOROFORMO, DE GRADO REACTIVO		X
SOLVENTE APURA		X
TITRAN 5 (REACTIVO KARL FISCHER)		X
REACTIVO PATRÓN DE AGUA 1%		X

### 5.1.3 GENERACIÓN DE DOCUMENTACIÓN

- Se realizó la actualización del instructivo por método de ensayo, en formato CIC, donde se especificaron los pasos y requisitos técnicos asociados a cada uno de ellos.
- Se realizó la actualización de los formatos de captura de datos por método de ensayo, en formato CIC, que garantizaron la obtención, organización y trazabilidad de la información.
- Se realizó la actualización del instructivo de verificación de métodos, donde se añadieron y complementaron los lineamientos utilizados en Matrices Tipo Crudo.
- Se realizó el Plan General de Verificación, en el cual se establecieron los criterios metodológicos para la ejecución de dos (2) métodos fisicoquímicos normalizados implicados.
- Se realizaron los Planes Específicos de Verificación por cada Método, por los cuales se calcularon y abordaron los criterios de aceptación y lineamientos del proceso evaluativo para la ejecución.

### 5.1.4 CRITERIOS PROPUESTOS

En la siguiente tabla se presenta los criterios de evaluación establecidos para cada Método en la presente Implementación.

**Tabla 4.** Targets Establecidos por Parámetro

Parámetro	Precisión			Exactitud	Incertidumbre
	Repetibilidad	Reproducibilidad	Precisión Intermedia	Sesgo	
Gravedad API	≤10%	≤10%	$F_{tab} > F_{Calc}$	N.A	≤10%
Humedad KF	≤10%	≤10%	$F_{tab} > F_{Calc}$	N.A	≤10%

## 5.2 IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS NORMALIZADOS

### 5.2.1 RECEPCIÓN DE MUESTRAS

La recepción tuvo para 3 diferentes tipos de muestras, las cuales fueron utilizadas en el proceso de verificación e implementación de los métodos de ensayo incluidos en el alcance del proyecto, siguiendo los lineamientos de control de calidad del laboratorio de fisicoquímica de CIC.

### 5.2.2 EJECUCIÓN DE LOS ENSAYOS FÍSICOQUÍMICOS PARA EL ANÁLISIS DE CRUDO SEGÚN LA ASTM

Los métodos de ensayo que se propusieron en la implementación y ejecución, se encuentran listados en la **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Ensayos ejecutados en el Laboratorio de Fisicoquímica- CIC

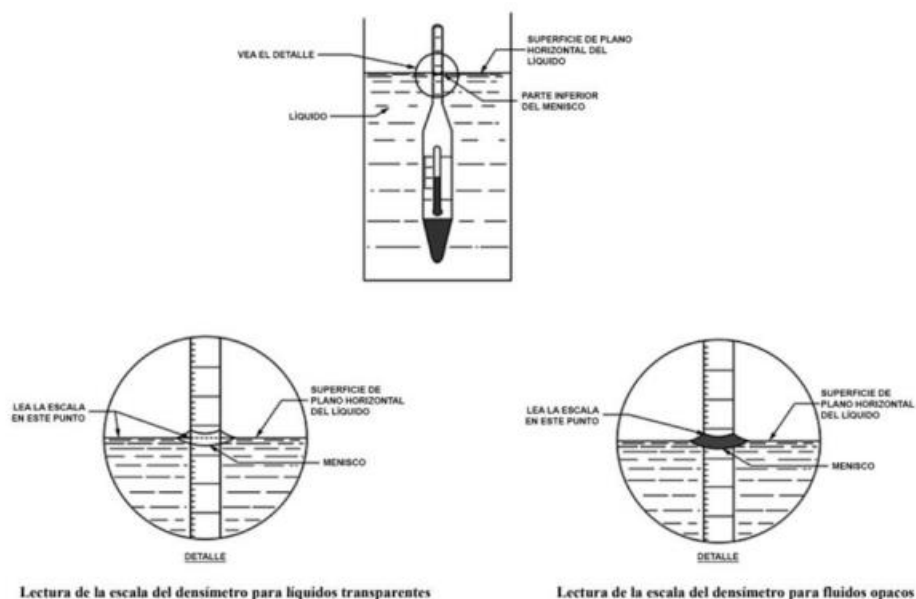
ENSAYO	NORMA
GRAVEDAD API	ASTM D1298-12b
CONTENIDO DE AGUA	ASTM D4377-00

Adicionalmente, se describe a continuación el procedimiento realizado al momento de implementar la Norma:

### 5.2.2.1 GRAVEDAD API:

Se transfirió lenta y cuidadosamente la muestra a una probeta de 500 mL limpia hasta llenarla, sin salpicar, evitando la formación de burbujas de aire y manteniendo al mínimo la evaporación de componentes de punto de ebullición más bajos de muestras más volátiles. Se aseguró la estabilidad de la temperatura, removiendo cualquier burbuja de aire formada después que se hayan acumulado en la superficie de la muestra, que se tocaron con un pedazo de papel absorbente limpio antes de insertar el hidrómetro. Se colocó la probeta en posición vertical en un lugar libre de corrientes de aire, tomando precauciones para evitar que la temperatura de la muestra sufriera cambios apreciables durante la realización de la prueba.

**Figura 3.** Lectura de Escala según el tipo de fluido



Se introdujo el termómetro en la muestra y se agitó cuidadosamente usando una combinación de movimientos verticales y rotacionales para asegurar una temperatura y densidad homogénea. Se registró el dato como temperatura inicial ( $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y se removió el termómetro de la muestra. Se sumergió el hidrómetro apropiado suavemente en la muestra, teniendo en cuenta no mojar de crudo la escala sobre el nivel de líquido y permitiendo que alcanzara el equilibrio. Para crudos opacos viscosos, que el hidrómetro se asentó lentamente en el líquido. Para crudos transparentes o translúcidos de baja viscosidad, se observó la forma del menisco cuando el hidrómetro se presionó por debajo del punto de equilibrio alrededor de 1 mm a 2 mm y de regreso al punto de equilibrio. Aclaración: Cuando el menisco cambió, se limpió el tallo del hidrómetro y se repitió la medición hasta que la forma del menisco fuera constante.

Cuando el hidrómetro se estabilizó, se registró ese valor. Aclaración: La lectura correcta es el punto en la escala del hidrómetro en el cual la muestra se eleva por encima de la superficie horizontal para fluidos oscuros. Para líquidos transparentes la lectura es el punto en la escala del hidrómetro en la que la superficie del líquido la corta.

Se registró la corrección del menisco al valor de API de líquidos opacos restando  $0,1$  grados al dato registrado. Inmediatamente después, se retiró el hidrómetro de la probeta y se insertó el termómetro de medición de temperatura y se agitó cuidadosamente la muestra usando una combinación de movimientos verticales y rotacionales para homogenizar la temperatura y densidad, se registró el dato como temperatura final. Se obtuvo la diferencia entre la temperatura final e inicial, Aclaración: tener en cuenta que si esta diferencia es superior a  $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ , habría que repetir la medición.

### 5.2.2.2 CONTENIDO DE AGUA:

- **Equipos:** Se encendió la balanza y el titulador por lo menos una hora antes de usarlos. Se hizo la verificación de la balanza usando el material de referencia certificado y se registró ese dato. Los niveles de Titran 5®, solvente para muestra y los desechos del titulador fueron revisados de acuerdo a la norma. Se inspeccionaron la celda, los desecadores del solvente y la celda, las mangueras, la succión y descarga de la bomba, el agitador magnético y el teclado de interface del equipo con el operador, para verificar que el equipo funcionara correctamente, esto es que no se presentaran fugas o ingresara humedad al sistema. Se adicionó solvente para muestra en la celda de titulación, y se ajustó la velocidad de agitación permitiendo estabilizar la deriva según el instructivo de uso del titulador Karl Fischer usado. Se usó el menú Título en el equipo, siguiendo las indicaciones del instructivo de uso del titulador Karl Fischer.

**Figura 4.** Titulador Karl Fischer Titrimo Plus 870 con Impresora



Para hacer la estandarización, se llenó la jeringa con agua, retirando cualquier burbuja y secando la aguja. Se la jeringa y se taró la balanza analítica. Se inyectó en la celda una gota de agua (alrededor de 20 mg), cuidadosamente para evitar que se pegara a las paredes. Se pesó nuevamente la jeringa y se registró el peso del agua adicionado a la celda, permitiendo que el equipo titulara, se registró el volumen y título que se mostró en la pantalla del titulador Karl Fischer. Se repitió la titulación, cambiando el solvente de la celda de titulación, el resultado de los dos títulos difirió relativamente hasta el 2%. Se insertó el valor del título (Resultado) en el equipo.

Tras la estandarización, se verificó la titulación seleccionando el método de % de agua en el equipo y cambiando el solvente para muestra en la celda de titulación. Después, se llenó una jeringa con agua, retire cualquier burbuja y seque la aguja. Se repitió el proceso para la estandarización, tras lo cual se pesó nuevamente la jeringa y se registró el peso del agua adicionado a la celda, permitiendo que el equipo titule. Se registró el volumen y la concentración que observado en la pantalla del titulador Karl Fischer. El resultado estuvo entre 96 y 104% w H<sub>2</sub>O. Finalmente, se agitó la muestra usando una ultraturax “agitador industrial de crudo” a 2600 rpm (este criterio fue establecido por el laboratorio) si se tiene un volumen superior a un litro de muestra. Para muestras de volumen entre 50 y 500 mL se agitó, directamente el contenedor de la muestra manualmente o usando un agitador horizontal.

Para analizar el contenido de agua, se purgó dos veces una jeringa con la muestra previamente agitada, descartando la muestra de purga. Se llenó y retiró cualquier burbuja para luego secar la aguja. Se pesó la jeringa tarando la balanza analítica. Se inyectó en la celda aproximadamente 5 mL de muestra; esto se debe a que son crudos de transporte y por ley

debían tener un porcentaje menor a 0,3%; cuidadosamente para que no se quedara pegada a las paredes.

Se pesó nuevamente la jeringa y el peso de la muestra adicionado a la celda, permitiendo que el equipo titule y se observó la concentración de agua en la pantalla del titulador Karl Fischer. Según el resultado se seleccionó una porción nueva de muestra para repetir el análisis, como se muestra en la siguiente tabla:

**Tabla 6.** Porción de muestra a analizar dependiendo de la cantidad de agua.

CANTIDAD DE AGUA EN LA MUESTRA (%)	PORCIÓN DE MUESTRA PARA ANALIZAR (g)
0 – 0.3	5
0.3 – 1	2
1 – 2	1

Se repitió el análisis y se registraron los datos de peso de muestra inyectada, volumen de titulante gastado y la concentración de agua.

## 5.3 EVALUACION CON RESPECTO A LA EJECUCION DE LOS MÉTODOS DE ENSAYO IMPLEMENTADOS

### 5.3.1 ESTIMACION PARAMETROS DE DESEMPEÑO INTRALABORATORIO

#### 5.3.1.1 ANOVA DE UN FACTOR

El ANOVA de un factor es especialmente útil en estudios experimentales donde se desea medir el efecto de una sola variable categórica en una variable continua. A continuación, se describe un modelo de ejecución para un conjunto de 4 grupos, cada uno con 5 datos. <sup>[18]</sup>

**Tabla 7.** Porción de muestra a analizar dependiendo de la cantidad de agua.

CADA NIVEL Número de elementos de cada grupo ( $n_k$ )	DÍA ( $n_t$ )			
	1	2	3	4
1	$L_{11}$	$L_{21}$	$L_{31}$	$L_{41}$
2	$L_{12}$	$L_{22}$	$L_{32}$	$L_{42}$
3	$L_{13}$	$L_{23}$	$L_{33}$	$L_{43}$
4	$L_{14}$	$L_{24}$	$L_{34}$	$L_{44}$
5	$L_{15}$	$L_{25}$	$L_{35}$	$L_{45}$

El promedio de cada grupo de datos está definido por:

$$\bar{L}_i = \frac{\sum_{k=1}^5 L_{i k}}{N_k}$$

La media general o Media de las Medias es:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^4 \left( \frac{\sum_{j=1}^5 L_{i k}}{N_k} \right)}{N_i}$$

Cálculo de la Suma de Diferencias Cuadráticas Dentro de Grupos “SDCW”:

$$SDCW = \sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^5 (L_{i k} - \bar{L}_i)^2$$

Cálculo de la determinación del valor medio de las sumas de las diferencias al cuadrado dentro de grupos “DCMw”:

$$DCMw = \frac{SDCW}{(N_{i k} - N_i)}$$

Cálculo de la Sumatoria de diferencias entre grupos “SDCB”:

$$SDCB = N_K * \sum_{i=1}^4 (L_i - \bar{L})^2$$

Cálculo de la determinación del valor medio de las sumas de las diferencias al cuadrado entre grupos “DCMB”:

$$DCMB = \frac{SDCB}{(N_i - 1)}$$

La desviación estándar de repetibilidad (Sr) es:

$$Sr = \sqrt{DCMw}$$

La desviación estándar asociada a la Precisión Intermedia (SL) es:

$$SL = \frac{DCMB - DCMw}{n_k}$$

La desviación estándar de reproducibilidad ( $SR$ ) es:

Si  $S_L \geq 0$ , se le considera como 0.

$$SR = \sqrt{Sr^2 + SL^2}$$

El Coeficiente de Variación de Repetibilidad es:

$$\%CV_r = \frac{S_r}{\bar{L}} * 100\%$$

El Coeficiente de Variación de Reproducibilidad Intralaboratorio es:

$$\%CV_R = \frac{S_R}{\bar{L}} * 100\%$$

El F Calculado es:

$$F_{Calculado} = \frac{DCM_B}{DCM_w}$$

### 5.3.1.2 ANOVA DE DOS FACTORES

Se implementa un análisis de dos Factores cuando se desea saber cómo dos variables independientes, en combinación, afectan a una variable dependiente. En el caso del ejemplo se quiere comprobar cómo cambia la media de una variable cuantitativa según los niveles de dos variables categóricas (Días y Analistas).<sup>[18]</sup>

**Tabla 8.** Conjunto de datos modelo (2x2x5).

PARAMETRO DIA ( $n_i$ )	ANALISTA ( $n_j$ )	
	1	2
1	$L_{111}$	$L_{121}$
	$L_{112}$	$L_{122}$
	$L_{113}$	$L_{123}$
	$L_{114}$	$L_{124}$
	$L_{115}$	$L_{125}$
2	$L_{211}$	$L_{221}$
	$L_{212}$	$L_{222}$
	$L_{213}$	$L_{223}$
	$L_{214}$	$L_{224}$
	$L_{215}$	$L_{225}$

El promedio de cada grupo de datos está definido por:

$$\bar{L}_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^5 L_{ijk}}{N_k}$$

La media de Parámetro:

(Por Días)

$$\bar{L}_i = \frac{\sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^5 L_{ijk}}{N_i}$$

(Por Analistas)

$$\bar{L}_j = \frac{\sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^5 L_{ijk}}{N_j}$$

La media general o Media de las Medias es:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^5 L_{ijk}}{N}$$

Cálculo de la Suma de Diferencias Cuadráticas por Grupo “SDC<sub>L<sub>if</sub></sub>”:

$$SDC_{L_{if}} = \sum_{k=1}^5 (L_{ijk} - \bar{L}_{ij})^2$$

Cálculo de la Suma Total de Diferencias Cuadráticas dentro de los Grupos "STDC<sub>L<sub>if</sub></sub>":

$$STDC_{L_{if}} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^5 (L_{ijk} - \bar{L}_{ij})^2$$

Cálculo de la Suma de Diferencias Cuadrática para los Factores “SDC<sub>L<sub>i</sub></sub> ó SDC<sub>L<sub>j</sub></sub>”:

(Para Días)

$$SDC_{L_i} = \sum_{j=1}^2 N_i * (\bar{L} - \bar{L}_{ij})^2$$

(Para Analistas)

$$SDC_{L_j} = \sum_{i=1}^2 N_j * (\bar{L} - \bar{L}_{ij})^2$$

Cálculo de la Suma Total de Diferencias Cuadráticas "STDC" :

$$STDC = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^5 (L_{ijk} - \bar{L})^2$$

Cálculo de la Suma de Diferencias Cuadráticas dentro de los factores "STDC<sub>i\*j</sub>" :

$$STDC_{i*j} = STDC - STDC_{Lif} - SDC_{Li} - SDC_{Lj}$$

Cálculo del Valor Medio de las Suma de Diferencias Cuadrática para los Factores "SDC<sub>Li</sub> ó SDC<sub>Lj</sub>":

(Para Días)

$$MSDC_{Li} = \frac{SDC_{Li}}{(Numero\ de\ Dias - 1)}$$

(Para Analistas)

$$MSDC_{Lj} = \frac{SDC_{Lj}}{(Numero\ de\ Analistas - 1)}$$

Cálculo del Valor Medio de la Suma Total de Diferencias Cuadráticas dentro de los Grupos "MSTDC<sub>Lif</sub>":

$$MSTDC_{Lij} = \frac{STDC_{Lij}}{((Numero\ Total\ de\ Datos) - ((Numero\ de\ Analistas) * (Numero\ de\ Dias)))}$$

Cálculo del Valor Medio de la Suma Total de las Diferencias al cuadrado dentro de los factores "MSTDC<sub>i\*j</sub>":

$$MSTDC_{i*j} = \frac{STDC_{i*j}}{(Numero\ de\ Analistas - 1) * (Numero\ de\ Dias - 1)}$$

La desviación estándar de repetibilidad (Sr) es:

$$Sr = \sqrt{MSTDC_{Lij}}$$

La Varianza asociada al Analista (S<sub>L1</sub>) es:

$$S_{L1} = \frac{MSDC_{Lj} - MSTDC_{i*j}}{(Numero\ de\ Dias * Numero\ de\ Replicas\ por\ Grupo)}$$

La Varianza asociada a la interacción Analista-Días:

$$S_{L_2} = \frac{MSTDC_{i*j} - MSTDC_{Lij}}{\text{Numero de Replicas por Grupo}}$$

La desviación estándar de Reproducibilidad Intralaboratorio (Precisión Intermedia) (SR) es:

Si  $S_{L_1} \geq 0$ , se le considera como 0.

$$SR = \sqrt{S_{L_1}^2 + S_{L_2}^2}$$

El Coeficiente de Variación de Repetibilidad es:

$$\%CV_r = \frac{S_r}{\bar{L}} * 100\%$$

El Coeficiente de Variación de Reproducibilidad Intralaboratorio (Precisión Intermedia) es:

$$\%CV_R = \frac{S_R}{\bar{L}} * 100\%$$

El  $F_i$  Calculado es:

$$F_i = \frac{MSDC_{L_i}}{MSTDC_{i*j}}$$

El  $F_j$  Calculado es:

$$F_j = \frac{MSDC_{L_j}}{MSTDC_{i*j}}$$

El  $F_{i*j}$  Calculado es:

$$F_{i*j} = \frac{MSTDC_{i*j}}{MSTDC_{Lij}}$$

### 5.3.1.3 INCERTIDUMBRE

Es un parámetro que describe un intervalo dentro del cual se espera encontrar un valor, teniendo en cuenta todas las posibles fuentes de error. Detallar claramente cada fuente asociada a error ha resultado extenuante para gran parte de los laboratorios, ya que en la

mayoría de los casos no se logra identificar todas las fuentes existentes. En el laboratorio de Fisicoquímica de la CIC en la ejecución de esta implementación se utilizó la metodología Top-Down, esta forma emplea los resultados de los esquemas de ensayo Intralaboratorio para proporcionar estimaciones de las incertidumbres globales de las medidas sin identificar cada fuente individual.

La primera etapa (Homogeneidad), consiste en familiarizar a los equipos y cuerpo técnico con la implementación del ensayo, por lo cual es fundamental contar con la participación del analista con más experticia y Materiales de Referencias Certificados para evaluar la contribución de variabilidad de los parámetros asociados a homogeneidad en la estimación de la incertidumbre. <sup>[17]</sup>

$$u_{Homogeneidad} = \sqrt{u_{repetibilidad}^2 + u_{sampling}^2 + u_{trazabilidad}^2}$$

A continuación, se describe, un modelo de ejecución Intralaboratorio de máxima precisión. Se desea evaluar con un Material de Referencia Certificado y un analista, la contribución asociado a repetibilidad y “sampling” en la estimación de la incertidumbre total de un método analítico. Para esto un Analista debe extraer mínimo 10 alícuotas ( $n \geq 10$ ) de un Material de Referencia Certificado, la cuales analizara a un ritmo de alícuota por día mediante duplicado o triplicado. Posterior a esto hará utilidad de un Analisis de Varianza (ANOVA) de un Factor(Dia) para determinar si existe variabilidad entre los grupos de datos, mediante la estimación del Factor de Fischer:

Si  $F_{Tab} < F_{Cal}$  todos los grupos de datos son significativamente diferentes,  $s_{sampling} = DCMB$ ; por lo que se debe repetir el esquema de ejecución de máxima precisión.

Si  $F_{Tab} \geq F_{Cal}$  todos los grupos de datos no son significativamente diferentes,  $s_{sampling} = 0$ ; por lo que se procede a calcular la variabilidad asociada a repetibilidad y evaluar la continuidad de trazabilidad.

La contribución asociada a repetibilidad en la Incertidumbre Total se determina por medio de la fórmula:

$$u_{repetibilidad} = \frac{\sqrt{\frac{DCM_w^2}{n_i}}}{\bar{x}}$$

La Evaluación de Continuidad de Trazabilidad se realiza mediante una prueba t pareada, haciendo la comparación del valor del  $t_{calculado}$  con respecto al valor del  $t_{critico}$ .

Para el cálculo de  $t_{calculado}$ :

$$t_{calculado} = \frac{|X_{ref} - \bar{X}|}{\left(\frac{s}{\sqrt{N}}\right)}$$

Donde  $X_{ref}$ :

(Para Materiales de Referencia Certificados)

$$X_{ref} = X_{CRM}$$

(Para Pruebas Inter laboratorio)

$$X_{ref} = \bar{X}_{interlabs}$$

Donde  $u_{ref}$ :

(Para Materiales de Referencia Certificados)

$$u_{ref} = \frac{U_{CRM}}{k}$$

(Para Pruebas Inter laboratorio)

$$u_{ref} = \frac{S_{interlabs}}{\sqrt{n_{interlabs}}}$$

Para el cálculo de  $t_{critico}$ , se debe definir la significancia ( $\alpha = 0,05$ ) y determinar los grados de libertad ( $N - 1$ ).

$$t_{critico} = t(0,05; N - 1)$$

Si  $t_{critico} \geq t_{calculado}$ , No hay diferencia significativa entre el promedio de valores obtenidos en el ensayo de máxima precisión con respecto al valor de referencia. Lo cual permite relacionar el resultado obtenido con el Material de Referencia Certificado, mediante la estimación de  $u_{Trazabilidad}$ .

$$u_{Trazabilidad} = \frac{\sqrt{(u_{ref})^2 + \left(\frac{S}{\sqrt{N}}\right)^2}}{X_{ref}}$$

Por lo que:

$$u_{Homogeneidad} = \sqrt{u_{repetibilidad}^2 + u_{trazabilidad}^2}$$

Si  $t_{calculado} < t_{critico}$ , Hay diferencia significativa entre el promedio de valores obtenidos en el ensayo de precisión con respecto al valor de referencia. Mostrando que no hay relación existente entre el resultado obtenido y el Material de Referencia Certificada, evidenciando la existencia de sesgo.

$$sesgo = X_{ref} - \bar{X}$$

Por lo tanto, se deben calcular las variabilidades asociadas al Material de Referencia y Sesgo:

$$u_{CMR} = \frac{u_{ref}}{X_{ref}} \quad u_{sesgo} = \frac{\sqrt{\frac{s^2}{N}}}{\bar{X}}$$

$$u_{Homogeneidad} = \sqrt{u_{repetibilidad}^2 + u_{CRM}^2 + u_{sesgo}^2}$$

En la Segunda etapa, correspondiente a Heterogeneidad, se emplean las desviaciones estándar de las medidas obtenidas en condiciones internas de reproducibilidad. Dichas condiciones implican la participación de diferentes analistas, la utilización de concentraciones diversas y la evaluación en todas las matrices pertinentes. Estas condiciones se establecen con el propósito de replicar fielmente las operaciones diarias de un laboratorio.

$$u_{Heterogeneidad} = \sqrt{u_{reproducibilidad}^2 + u_{Factor 1}^2 + \dots}$$

A continuación, se describe, un modelo de ejecución rutinario en un Laboratorio de Analítica. Se desea evaluar con un Matriz de Uso Ordinario y Dos analistas, la contribución asociada a reproducibilidad, Día, Analista e interacción de factores en la estimación de la incertidumbre total de un método analítico. Para esto dos Analistas deben extraer mínimo 2 alícuotas ( $n \geq 2$ ) de la misma Matriz, las cuales analizaran a un ritmo de 1 alícuota por día mediante pentaplicado. Posterior a esto se hará utilidad de un Analisis de Varianza (ANOVA) de dos Factores (Analista y Dia) para determinar si existe variabilidad entre los grupos de datos en base a los focos de observación, mediante la estimación de los Factores de Fischer: Con base a Analistas:

Si  $F_{Tab} < F_j$  todos los grupos de datos son significativamente diferentes,  $S_{Analista} =$

$$MSDC_{L_j}; u_{L_j} = \frac{\sqrt{\frac{MSDC_{L_j}^2}{\text{Numero de Analistas}}}}{\bar{X}}$$

Si  $F_{Tab} \geq F_j$  todos los grupos de datos no son significativamente diferentes,  $s_{Analista} = 0$ .

Con base a Dias:

Si  $F_{Tab} < F_i$  todos los grupos de datos son significativamente diferentes,  $s_{Dia} =$

$$MSDC_{L_i}; u_{L_i} = \frac{\sqrt{\frac{MSDC_{L_i}^2}{\text{Numero de Dias}}}}{\bar{X}}$$

Si  $F_{Tab} \geq F_i$  todos los grupos de datos no son significativamente diferentes,  $s_{Dia} = 0$

Con base a Interaccion entre Factores:

Si  $F_{Tab} < F_{i*j}$  todos los grupos de datos son significativamente diferentes,  $s_{Analista*Dia} =$

$$MSDC_{L_{i*f}}; u_{L_{i*f}} = \frac{\sqrt{\frac{MSTDC_{L_{i*j}}^2}{\text{Numero Total de Grupos}}}}{\bar{X}}$$

Si  $F_{Tab} \geq F_i$  todos los grupos de datos no son significativamente diferentes,  $s_{Dia} = 0$

La contribución asociada a Reproducibilidad en la Incertidumbre Total se determina por medio de la fórmula:

$$u_R = \left( \frac{\left( \frac{MSDC_{L_j} - MSTDC_{i*j}}{(\text{Numero de Dias} * \text{Numero de Replicas por Grupo})} \right)^2 + \left( \frac{MSTDC_{i*j} - MSTDC_{L_{ij}}}{\text{Numero de Replicas por Grupo}} \right)^2}{\sqrt{\text{Numero Total de Grupos}}} \right) / \bar{X}$$

En el mejor de los casos, donde ningún factor sea fuente de variabilidad; obtendríamos:

$$u_{Heterogeneidad} = \sqrt{u_{reproducibilidad}^2}$$

En el peor de los casos, en la que todos los factores sean fuentes de variabilidad; obtendríamos:

$$u_{Heterogeneidad} = \sqrt{u_{reproducibilidad}^2 + u_{Analista}^2 + u_{Dia}^2 + u_{Analista*Dia}^2}$$

Para expresar la incertidumbre se emplean dos símbolos. La incertidumbre estándar ( $u_c$ ) expresa el concepto como una desviación estándar.

$$u_c = \sqrt{u_{Homogeneidad}^2 + u_{Heterogeneidad}^2}$$

La incertidumbre expandida ( $U$ ) define un intervalo que abarca una fracción grande de valores dentro de los cuales caerá la cantidad que se está midiendo y se obtiene multiplicando ( $u_c$ ) por un factor de cobertura,  $k$ , normalmente suele tener el valor de 2, ya que este valor asume una distribución normal y una probabilidad aproximada del 95% de contener el valor verdadero.

$$U = k * u_c$$

$$U = 2 * \sqrt{u_{Homogeneidad}^2 + u_{Heterogeneidad}^2}$$

El reporte de incertidumbre se realiza multiplicando la Incertidumbre Expandida por el Valor Obtenido.

$$U_{rep} = X \pm (X * U)$$

### 5.3.2 ESTIMACION PARAMETROS DE DESEMPEÑO INTERLABORATORIO

**Tabla 9.** Esquema Pruebas Interlaboratorio

LABORATORIO	RESULTADO
$L_1$	$X_1$
$L_2$	$X_2$
$L_3$	$X_3$
$\vdots$	$\vdots$
$L_n$	$X_n$

El cálculo del promedio de las mediciones es:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Para el cálculo de la desviación estándar interlaboratorio:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Los resultados se expresan más comúnmente mediante un Z-score, o puntuación Z, que es un puntaje de desempeño que determina el nivel de competencia y el aseguramiento de la calidad en los laboratorios analíticos.<sup>[19]</sup> Viene dado por:

$$|z_i| = \left| \frac{x_i - \bar{X}}{S} \right|$$

El z-score puede evaluarse según los siguientes criterios:

$|z_i| \leq 2$ , es satisfactorio.

$|z_i| \geq 3$ , insatisfactorio

## 6. DATOS

### 6.1 Gravedad API

#### 6.1.1 Datos Pruebas Interlaboratorio

**Tabla 10.** Datos Gravedad API Pruebas Interlaboratorio ASTM Junio 2022

LAB	(°API)	Z	LAB	(°API)	Z	LAB	(°API)	Z
1	32,9	-0,50	21	32,9	-0,50	41	33,0	0,39
2	33,2	2,18	22	32,8	-1,39	42	32,9	-0,50
3	32,8	-1,39	23	33,0	0,39	43	32,9	-0,50
4	32,9	-0,50	24	33,0	0,39	44	33,0	0,39
5	33,0	0,39	25	32,8	-1,39	45	32,7	-2,29
6	33,1	1,29	26	33,0	0,39	46	32,9	-0,50
7	33,0	0,39	27	33,0	0,39	47	33,1	1,29
8	33,0	0,39	28	33,0	0,39	48	33,0	0,39
9	33,1	1,29	29	32,9	-0,50	49	32,8	-1,39
10	32,9	-0,50	30	32,9	-0,50	50	32,9	-0,50
CIC	33,1	1,29	31	32,9	-0,50	51	32,9	-0,50
12	32,9	-0,50	32	33,0	0,39	52	32,9	-0,50
13	32,8	-1,39	33	32,9	-0,50	53	33,2	2,18
14	33,0	0,39	34	32,7	-2,29	54	32,9	-0,50
15	33,0	0,39	35	33,0	0,39	55	32,8	-1,39
16	33,0	0,39	36	33,0	0,39	56	33,1	1,29
17	33,0	0,39	37	32,9	-0,50	57	33,1	1,29
18	32,9	-0,50	38	32,8	-1,39	58	32,9	-0,50
19	33,0	0,39	39	33,0	0,39	59	33,0	0,39
20	33,1	1,29	40	33,2	2,18			

**Tabla 11.** Resultados Generales Prueba Interlaboratorio ASTM Junio 2022 ITEM Gravedad API.

RESUMEN RESULTADOS GENERALES INTERLABORATORIO ASTM 06/2022	
RESULTADOS USADOS	59
PROMEDIO	32,96
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0,11

**Tabla 12.** “Z Score” Prueba Interlaboratorio ASTM Junio 2022 ITEM Gravedad API.

LABORATORIO	Z	LABORATORIO	Z	LABORATORIO	Z
1	-0,50	21	-0,50	41	0,39
2	2,18	22	-1,39	42	-0,50
3	-1,39	23	0,39	43	-0,50
4	-0,50	24	0,39	44	0,39
5	0,39	25	-1,39	45	-2,29
6	1,29	26	0,39	46	-0,50
7	0,39	27	0,39	47	1,29
8	0,39	28	0,39	48	0,39
9	1,29	29	-0,50	49	-1,39
10	-0,50	30	-0,50	50	-0,50
CIC	1,29	31	-0,50	51	-0,50
12	-0,50	32	0,39	52	-0,50
13	-1,39	33	-0,50	53	2,18
14	0,39	34	-2,29	54	-0,50
15	0,39	35	0,39	55	-1,39
16	0,39	36	0,39	56	1,29
17	0,39	37	-0,50	57	1,29
18	-0,50	38	-1,39	58	-0,50
19	0,39	39	0,39	59	0,39
20	1,29	40	2,18		

## 6.1.2 Datos Pruebas Intralaboratorio

### 6.1.2.1 Componente Homogeneidad

**Tabla 13.** Datos Homogeneización Hidrómetro 4H (Muestra Interlaboratorio).

FACTOR DE VARIACIÓN									
DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 4	DIA 5	DIA 6	DIA 7	DIA 8	DIA 9	DIA 10
33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,0
33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,0	33,0
33,1	33,1	33,1	33,0	33,0	33,0	33,0	33,0	33,0	33,0

**Tabla 14.** Valores de Grubbs Conjunto de Datos “Homogeneidad Hidrómetro 4H”.

FACTOR DE VARIACIÓN									
DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 4	DIA 5	DIA 6	DIA 7	DIA 8	DIA 9	DIA 10
0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	1,39
0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	1,39	1,39
0,70	0,70	0,70	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
$G_{critico}$					2,908*				

Nota: \* $\alpha = 0,05$ , 2 Colas y 28 Grados de Libertad

**Tabla 15.** Resultados ANOVA-One Way Homogeneidad Hidrómetro 4H.

Fuente de Variación	Entre Grupos (Sampling)	Dentro de los Grupos (Error)	Total	$s_r$	F Cal
Suma de Cuadrados	0,026667 <sub>†</sub>	0,040000 <sub>†</sub>	0,066667 <sub>†</sub>	0,044721 <sub>†</sub>	1,48*
Grados de Libertad	9	20	29	% r	F Tab
Promedio de Cuadrados	0,002963 <sub>†</sub>	0,002000 <sub>†</sub>		0,135 %	0,273–2,837

Nota: (†) Dato de Calculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas

(\*) No hay diferencias significativa entre los grupos de datos;  $s_{inh} = 0$ .

**Tabla 16.** Resultados Evaluación Trazabilidad Muestra Interlaboratorio.

TRAZABILIDAD	
CRM	MUESTRA INTERLABORATORIO
$\bar{X}_{InterLab}$	32,96
$S_{InterLab}$	0,11
$\sqrt{n_{InterLab}}$	7,68
No hay diferencias significativas entre los grupos de datos. Por ende, los grupos se pueden agrupar en una Población.	
$\bar{X}_{Hom}$	33,06667 <sub>†</sub>
$n_{Hom}$	30
$S_{Hom}$	0,04795 <sub>†</sub>
$t_{Cal}$	12,7
$t_{Tab}$	2,05
PRESENCIA DE ERRORES SISTEMÁTICOS*	
SESGO SIGNIFICATIVO	
~0,1**	

Nota: (†) Dato de Calculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas

\*No se evidencia continuidad de Trazabilidad. Se reportan,  $s_{CRM} = S_{InterLab}$  y  $S_B = S_{Hom}$  por separado.

\*\*El Cálculo Numérico fue de 0,11, pero debido al Sistema de Medición del Hidrómetro 4H se redondea a 0,1.

### 6.1.2.2 Componente Heterogeneidad

**Tabla 17.** Datos Grados API en Matriz de Crudo Liviano CIC-005-22(Hidrómetro 4H).

CRUDO LIVIANO		
DIA 1	DIA 2	DIA 3
33,8	33,7	33,5
33,8	33,7	33,5
34,0	33,7	33,5
33,9	33,6	33,4
33,9	33,6	33,4

**Tabla 18.** Datos con Corrección de Sesgo Grados API en Matriz de Crudo Liviano CIC-005-22(Hidrómetro 4H).

CRUDO LIVIANO		
DIA 1	DIA 2	DIA 3
33,7	33,6	33,4
33,7	33,6	33,4
33,9	33,6	33,4
33,8	33,5	33,3
33,8	33,5	33,3

**Tabla 19.** Valores de Grubbs Conjunto de Datos “Crudo Liviano API”.

CRUDO LIVIANO		
DIA 1	DIA 2	DIA 3
0,71	0,18	0,89
0,71	0,18	0,89
1,78	0,18	0,89
1,24	0,36	1,42
1,24	0,36	1,42
$G_{critico}$	2,548*	

Nota: \* $\alpha = 0,05$ , 2 Colas y 13 Grados de Libertad

**Tabla 20.** Resultados ANOVA-One Way Heterogeneidad Gravedad API Hidrómetro 4H.

Fuente de Variación	Entre Grupos (Factor Día)	Dentro de los Grupos (Error)	Total	$s_R$	F Cal
Suma de Cuadrados	0,441333†	0,052000†	0,493333†	0,078774†	50,9**
Grados de Libertad	2	12	14	% R	F Tab
Promedio de Cuadrados	0,220667†	0,004333†		0,235 %	0,025-5,096

Nota: (†) Dato de Cálculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas

\*\*Si hay diferencias significativa entre los grupos de datos;  $s_D = 0,2207$ .

Tabla 21. Incertidumbre Hidrómetro 4H.

TÉRMINOS	$u_{Estandar}$	$\bar{X}$	$u_{Relativa Estandar}$
	$(u(x)_R)(^\circ API)$	$^\circ API$	$u(x)_R$
<b>HOMOGENEIDAD (<math>u_{Hom}</math>)</b>			0,000935405 $\dagger$
Repetibilidad ( $u_{s_r}$ )	0,02581989 $\dagger$	33,06666667 $\dagger$	0,000780843 $\dagger$
Sampling ( $u_{inh}$ )	NO APLICA		-
Trazabilidad ( $u_{Tra}$ )	NO APLICA		-
CMR ( $u_{CRM}$ )	0,014559816 $\dagger$	32,9559322 $\dagger$	0,000441797 $\dagger$
Sesgo ( $u_B$ )	0,008753762 $\dagger$	33,06666667 $\dagger$	0,000264731 $\dagger$
<b>HETEROGENEIDAD (<math>u_{Het}</math>)</b>			0,008147658 $\dagger$
Reproducibilidad ( $u_{s_R}$ )	0,035228789 $\dagger$	33,56666667 $\dagger$	0,001049517 $\dagger$
Día ( $u_D$ )	0,271211275 $\dagger$	33,56666667 $\dagger$	0,00807978 $\dagger$
<b>TOTAL (<math>u_c</math>)</b>			0,008201177 $\dagger$
<b><math>U_c</math></b>	<b>0,0164</b>		
<b>VALOR</b>	<b>33,6</b>		
<b>% <math>U_{REPORTADA}</math></b>	<b>33,6</b>	<b>±</b>	<b>0,6</b>

Nota: ( $\dagger$ ) Dato de Calculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas

## 6.2 Humedad por titulación KF

### 6.2.1 Datos Pruebas Interlaboratorio

Tabla 22. Datos Humedad KF Pruebas Interlaboratorio ASTM Junio 2022

LAB	% HUMEDAD	Z	LAB	% HUMEDAD	Z	LAB	% HUMEDAD	Z
1	0,06	-0,47	14	0,01	-2,92	27	0,06	-0,47
2	0,11	1,99	15	0,07	0,03	28	0,07	0,03
3	0,05	-0,96	16	0,06	-0,47	29	0,07	0,03
4	0,08	0,52	17	0,07	0,03	30	0,08	0,52
5	0,08	0,52	18	0,08	0,52	31	0,07	0,03
CIC	0,07	0,03	19	0,09	1,01	32	0,07	0,03
7	0,08	0,52	20	0,08	0,52	33	0,06	-0,47
8	0,02	-2,43	21	0,07	0,03	34	0,06	-0,47
9	0,07	0,03	22	0,07	0,03	35	0,07	0,03
10	0,07	0,03	23	0,08	0,52	36	0,02	-2,43
11	0,07	0,03	24	0,08	0,52	37	0,07	0,03
12	0,08	0,52	25	0,06	-0,47	38	0,11	1,99
13	0,06	-0,47	26	0,11	1,99	39	0,07	0,03

Tabla 23. Resultados Generales Prueba Interlaboratorio ASTM Junio 2022 ITEM Humedad Karl Fischer.

RESUMEN RESULTADOS GENERALES INTERLABORATORIO ASTM 06/2022	
RESULTADOS USADOS	39
PROMEDIO	0,069
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0,020

**Tabla 24.** “Z Score” Prueba Interlaboratorio ASTM Junio 2022 ITEM Humedad Karl Fischer.

LABORATORIO	Z	LABORATORIO	Z	LABORATORIO	Z
1	-0,47	14	-2,92	27	-0,47
2	1,99	15	0,03	28	0,03
3	-0,96	16	-0,47	29	0,03
4	0,52	17	0,03	30	0,52
5	0,52	18	0,52	31	0,03
CIC	0,03	19	1,01	32	0,03
7	0,52	20	0,52	33	-0,47
8	-2,43	21	0,03	34	-0,47
9	0,03	22	0,03	35	0,03
10	0,03	23	0,52	36	-2,43
11	0,03	24	0,52	37	0,03
12	0,52	25	-0,47	38	1,99
13	-0,47	26	1,99	39	0,03

## 6.2.2 Datos Pruebas Intralaboratorio

### 6.2.2.1 Componente Homogeneidad

**Tabla 25.** Datos de Homogeneización Titulador Potenciómetro Tritino Plus KF 870 (Patrón).

FACTOR DE VARIACIÓN									
DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 4	DIA 5	DIA 6	DIA 7	DIA 8	DIA 9	DIA 10
1,0365	1,0449	1,0331	1,0169	1,0263	1,0262	1,0205	1,0154	1,0309	1,0445
1,0445	1,0452	1,0303	1,0154	1,0249	1,0309	1,0666	1,0101	1,0397	1,0412

**Tabla 26.** Valores de Grubbs Conjunto de Datos “Homogeneidad Método Humedad Karl Fischer”.

FACTOR DE VARIACIÓN									
DIA 1	DIA 2	DIA 3	DIA 4	DIA 5	DIA 6	DIA 7	DIA 8	DIA 9	DIA 10
0,3156	0,9320	0,0661	1,1230	0,4330	0,4403	0,8586	1,2330	0,0954	0,9027
0,9027	0,9541	0,1394	1,2330	0,5357	0,0954	2,5250	1,6220	0,5504	0,6605
$G_{critico}$					2,7082*				

Nota:  $*\alpha = 0,05$ , 2 Colas y 18 Grados de Libertad

**Tabla 27.** Resultados ANOVA-One Way Homogeneidad Metodo Humedad Karl Fischer.

Fuente de Variación	Entre Grupos (Sampling)	Dentro de los Grupos (Error)	Total	$s_r$	F Cal
Suma de Cuadrados	0,0023578 <sub>†</sub>	0,0011699 <sub>†</sub>	0,0035277 <sub>†</sub>	0,0108163 <sub>†</sub>	2,2393*
Grados de Libertad	9	10	19	% r	F Tab
Promedio de Cuadrados	0,0002619 <sub>†</sub>	0,0001169 <sub>†</sub>		1,0479 %	0,2523-3,779

Nota: Nota: (†) Dato de Calculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas  
 \*No hay diferencias significativa entre los grupos de datos;  $s_{inh} = 0$ .

**Tabla 28.** Resultados Evaluación Trazabilidad Patrón Merck KF 1%.

TRAZABILIDAD	
CRM	PATRÓN
$X_{CRM}$	1,000%
$U_{CRM}$	$\pm 0,010 \%$
$k$	2
No hay diferencias significativas entre los grupos de datos. Por ende, los grupos se pueden agrupar en una Población.	
$\bar{X}_{Hom}$	1,0322
$n_{Hom}$	20
$s_{Hom}$	0,01363
$t_{Cal}$	10,57
$t_{Tab}$	2,09
PRESENCIA DE ERRORES SISTEMÁTICOS*	
<b>SESGO SIGNIFICATIVO</b>	
0,0322	

Nota: \*No se evidencia continuidad de Trazabilidad. Se reportan,  $s_{CRM} = s_{InterLab}$  y  $s_B = s_{Hom}$ ; por separado.

### 6.2.2.2 Componente Heterogeneidad

**Tabla 29.** %Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Liviano CIC-005-22

CRUDO LIVIANO			
FACTOR	ANALISTA		
	ANALISTA 1	ANALISTA 2	
DIA	DIA 1	0,0934	0,0933
		0,0946	0,0939
		0,0952	0,0943
		0,0953	0,0944
		0,0954	0,0953
	DIA 2	0,0834	0,0852
		0,0829	0,0849
		0,0828	0,0846
		0,0818	0,0841
		0,0818	0,0832

**Tabla 30.** Datos con corrección de sesgo %Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Liviano CIC-005-22

CRUDO LIVIANO			
FACTOR		ANALISTA	
		ANALISTA 1	ANALISTA 2
DIA	DIA 1	0,0612	0,0611
		0,0624	0,0617
		0,0630	0,0621
		0,0631	0,0622
		0,0632	0,0631
	DIA 2	0,0512	0,0530
		0,0507	0,0527
		0,0506	0,0524
		0,0496	0,0519
		0,0496	0,0510

**Tabla 31.** Valores de Grubbs Conjunto de Datos “%Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Liviano CIC-005-22”.

CRUDO LIVIANO			
FACTOR		ANALISTA	
		ANALISTA 1	ANALISTA 2
DIA	DIA 1	0,7670	0,7496
		0,9756	0,8539
		1,0800	0,9235
		1,0974	0,9409
		1,1148	1,0974
	DIA 2	0,9722	0,6591
		1,0591	0,7113
		1,0765	0,7635
		1,2504	0,8504
		1,2504	1,0069
$G_{critico}$		2,7082*	

Nota:  $*\alpha = 0,05$ , 2 Colas y 18 Grados de Libertad

Tabla 32. Resultados ANOVA Heterogeneidad Método Humedad Karl Fischer “Matriz Crudo Liviano CIC-005-22”

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Promedios de Cuadrados	Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Promedios de Cuadrados
Entre Analistas (Factor 1)	$2,178 * 10^{-6} †$	1	$2,178 * 10^{-6} †$	Entre Días (Factor 2)	$6,09408 * 10^{-4} †$	1	$6,09408 * 10^{-4} †$
<b>F Cal</b>	<b>3,70*</b>	<b>F Tab</b>	0,001-6,115	<b>F Cal</b>	<b>1035,9**</b>	<b>F Tab</b>	0,001-6,115
Interacción Factores	$7,20 * 10^{-6} †$	1	$7,20 * 10^{-6} †$	Dentro de los Grupos (Error)	$9,412 * 10^{-6} †$	16	$5,8825 * 10^{-7} †$
<b>F Cal</b>	<b>12,2**</b>	<b>F Tab</b>	0,001-6,115	<b>Total</b>	$6,28198 * 10^{-4} †$	19	
<b>S<sub>r</sub></b>	$7,669745 * 10^{-4} †$	<b>% r</b>	1,35 %	<b>S<sub>R</sub></b>	$1,1499348 * 10^{-3} †$	<b>% R</b>	2,03 %

Nota: (†) Dato de Calculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas

\*No hay diferencias significativa entre los grupos de acuerdo al factor evaluado;  $S_A = 0$ .

\*\*Si hay diferencias significativa entre los grupos de acuerdo al factor evaluado;  $S_D = 6,09408 * 10^{-4}$  y  $S_{A+D} = 7,20 * 10^{-6}$ .

Tabla 33. Incertidumbre Titulador Potenciométrico Karl Fischer. “Crudo Liviano”

TÉRMINOS	$u_{Estandar}$	$\bar{X}$	$u_{Relativa Estandar}$
	$(u(x)_R)(\% H_2O)$	$\% H_2O$	$u(x)_R$
<b>HOMOGENEIDAD (<math>u_{Hom}</math>)</b>			0,009413667 †
Repetibilidad ( $u_{S_r}$ )	0,0076483 †	1,0322 †	0,007409708 †
Sampling ( $u_{inh}$ )	NO APLICA		-
Trazabilidad ( $u_{Tra}$ )	NO APLICA		-
CMR ( $u_{CRM}$ )	0,005 †	1,0000 †	0,005 †
Sesgo ( $u_B$ )	0,003046888 †	1,0322 †	0,002951839 †
<b>HETEROGENEIDAD (<math>u_{Het}</math>)</b>			0,308446813 †
Reproducibilidad ( $u_{S_r}$ )	0,000574967 †	0,05679 †	0,010124448 †
Analista ( $u_A$ )	NO APLICA		-
Día ( $u_D$ )	0,017455773 †	0,05679 †	0,307374057 †
Analista*Día ( $u_{A+D}$ )	0,001341641 †	0,05679 †	0,023624596 †
<b>TOTAL (<math>u_c</math>)</b>			<b>0,308590431 †</b>
$U_c$	0,617		
<b>VALOR</b>	<b>0,0568</b>		
<b>% U<sub>REPORTADA</sub></b>	<b>0,0568</b>	<b>±</b>	<b>0,0351</b>

Nota: (†) Dato de Calculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas

**Tabla 34.** %Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Mediano CIC-003-22

CRUDO MEDIANO			
FACTOR		ANALISTA	
		ANALISTA 1	ANALISTA 2
DIA	DIA 1	0,0652	0,0644
		0,0661	0,0655
		0,0675	0,0661
		0,0678	0,0665
		0,0678	0,0672
	DIA 2	0,0581	0,0616
		0,0577	0,0614
		0,0574	0,0605
		0,0572	0,0596
		0,0563	0,0595

**Tabla 35.** Datos con corrección de sesgo %Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Mediano CIC-003-22

CRUDO MEDIANO			
FACTOR		ANALISTA	
		ANALISTA 1	ANALISTA 2
DIA	DIA 1	0,0330	0,0322
		0,0339	0,0333
		0,0353	0,0339
		0,0356	0,0343
		0,0356	0,0350
	DIA 2	0,0259	0,0294
		0,0255	0,0292
		0,0252	0,0283
		0,0250	0,0274
		0,0241	0,0273

**Tabla 36.** Valores de Grubbs Conjunto de Datos “%Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Mediano CIC-003-22”

CRUDO MEDIANO			
FACTOR		ANALISTA	
		ANALISTA 1	ANALISTA 2
DIA	DIA 1	0,6137	0,4197
		0,8320	0,6865
		1,1717	0,8320
		1,2444	0,9291
		1,2444	1,0989
	DIA 2	1,1086	0,2596
		1,2056	0,3081
		1,2784	0,5264
		1,3269	0,7447
		1,5452	0,7690
$G_{critico}$		2,7082*	

Nota: \* $\alpha = 0,05$ , 2 Colas y 18 Grados de Libertad

**Tabla 37.** Resultados ANOVA Heterogeneidad Método Humedad Karl Fischer “Matriz Crudo Mediano CIC-003-22”

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Promedios de Cuadrados	Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Promedios de Cuadrados
Entre Analistas (Factor 1)	$6,272 * 10^{-6} \dagger$	1	$6,272 * 10^{-6} \dagger$	Entre Días (Factor 2)	$2,79752 * 10^{-4} \dagger$	1	$2,79752 * 10^{-4} \dagger$
<b>F Cal</b>	<b>6,42**</b>	<b>F Tab</b>	0,001-6,115	<b>F Cal</b>	<b>286,2**</b>	<b>F Tab</b>	0,001-6,115
Interacción Factores	$2,1218 * 10^{-5} \dagger$	1	$2,1218 * 10^{-5} \dagger$	Dentro de los Grupos (Error)	$1,564 * 10^{-5} \dagger$	16	$9,775 * 10^{-7} \dagger$
<b>F Cal</b>	<b>21,7**</b>	<b>F Tab</b>	0,001-6,115	<b>Total</b>	$3,22882 * 10^{-4} \dagger$	19	
$S_r$	$9,88686 * 10^{-4} \dagger$	<b>% r</b>	3,25 %	$S_R$	$2,0119891 * 10^{-3} \dagger$	<b>% R</b>	6,60 %

Nota: (†) Dato de Cálculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas

\*\*Si hay diferencias significativa entre los grupos de acuerdo al factor evaluado; ;  $s_A = 6,272 * 10^{-6}$ ,  $s_D = 2,79752 * 10^{-4}$  y  $s_{A+D} = 2,1218 * 10^{-5}$ .

Tabla 38. Incertidumbre Titulador Potenciométrico Karl Fischer. “Crudo Mediano”

TÉRMINOS	$u_{Estandar}$	$\bar{X}$	$u_{Relativa Estandar}$
	$(u(x)_R)(\% H_2O)$	$\% H_2O$	$u(x)_R$
<b>HOMOGENEIDAD (<math>u_{Hom}</math>)</b>			0,009413667 <sub>†</sub>
Repetibilidad ( $u_{s_r}$ )	0,0076483 <sub>†</sub>	1,0322 <sub>†</sub>	0,007409708 <sub>†</sub>
Sampling ( $u_{inh}$ )	NO APLICA		-
Trazabilidad ( $u_{Tra}$ )	NO APLICA		-
CMR ( $u_{CRM}$ )	0,005 <sub>†</sub>	1,0000 <sub>†</sub>	0,005 <sub>†</sub>
Sesgo ( $u_B$ )	0,003046888 <sub>†</sub>	1,0322 <sub>†</sub>	0,002951839 <sub>†</sub>
<b>HETEROGENEIDAD (<math>u_{Het}</math>)</b>			0,401050381 <sub>†</sub>
Reproducibilidad ( $u_{s_R}$ )	0,001005995 <sub>†</sub>	0,03047 <sub>†</sub>	0,033015902 <sub>†</sub>
Analista ( $u_A$ )	0,001770875 <sub>†</sub>	0,03047 <sub>†</sub>	0,058118657 <sub>†</sub>
Día ( $u_D$ )	0,011826918 <sub>†</sub>	0,03047 <sub>†</sub>	0,388149604 <sub>†</sub>
Analista*Día ( $u_{A+D}$ )	0,00230315 <sub>†</sub>	0,03047 <sub>†</sub>	0,075587464 <sub>†</sub>
<b>TOTAL (<math>u_c</math>)</b>			<b>0,401160847<sub>†</sub></b>
$U_c$	<b>0,802</b>		
<b>VALOR</b>	<b>0,0305</b>		
$\% U_{REPORTADA}$	<b>0,0305</b>	$\pm$	<b>0,0245</b>

Nota: (†) Dato de Cálculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas.

Tabla 39. %Humedad determinada por Titulación Potenciametría Karl Fischer en Matriz de Crudo Pesado CIC-002-22

CRUDO PESADO				
FACTOR	ANALISTA			
	ANALISTA 1	ANALISTA 2		
DÍA	DÍA 1	0,2964	0,2987	
		0,2964	0,3001	
		0,2998	0,3008	
		0,3000	0,3011	
		0,3006	0,3020	
	DÍA 2	0,2966	0,2952	
		0,2989	0,2972	
		0,2990	0,2980	
		0,3005	0,2991	
		0,3013	0,3038	

**Tabla 40.** Datos con corrección de sesgo %Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Pesado CIC-002-22

CRUDO PESADO			
FACTOR		ANALISTA	
		ANALISTA 1	ANALISTA 2
DIA	DIA 1	0,2642	0,2665
		0,2642	0,2679
		0,2676	0,2686
		0,2678	0,2689
		0,2684	0,2698
	DIA 2	0,2644	0,2630
		0,2667	0,2650
		0,2668	0,2658
		0,2683	0,2669
		0,2691	0,2719

**Tabla 41.** Valores de Grubbs Conjunto de Datos “%Humedad determinada por Titulación Potenciométrica Karl Fischer en Matriz de Crudo Pesado CIC-002-22”

CRUDO PESADO			
FACTOR		ANALISTA	
		ANALISTA 1	ANALISTA 2
DIA	DIA 1	1,3269	0,2654
		1,3269	0,3808
		0,2423	0,7038
		0,3346	0,8423
		0,6115	1,2577
	DIA 2	1,2346	1,8807
		0,1731	0,9577
		0,1269	0,5885
		0,5654	0,0808
		0,9346	2,0884
$G_{critico}$		2,7082* *	

Nota:  $*\alpha = 0,05$ , 2 Colas y 18 Grados de Libertad

Tabla 42. Resultados ANOVA Heterogeneidad Método Humedad Karl Fischer “Matriz Crudo Pesado CIC-002-22”

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Promedios de Cuadrados	Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Promedios de Cuadrados
Entre Analistas (Factor 1)	2,1125 * 10 <sup>-6</sup> †	1	2,1125 * 10 <sup>-6</sup> †	Entre Días (Factor 2)	1,9845 * 10 <sup>-6</sup> †	1	1,9845 * 10 <sup>-6</sup> †
<b>F Cal</b>	<b>0,4373*</b>	<b>F Tab</b>	0,001-6,115	<b>F Cal</b>	<b>0,4108*</b>	<b>F Tab</b>	0,001-6,115
Interacción Factores	7,8125 * 10 <sup>-6</sup> †	1	7,8125 * 10 <sup>-6</sup> †	Dentro de los Grupos (Error)	7,7288 * 10 <sup>-5</sup> †	16	4,8305 * 10 <sup>-6</sup> †
<b>F Cal</b>	<b>1,617*</b>	<b>F Tab</b>	0,001-6,115	<b>Total</b>	8,91975 * 10 <sup>-5</sup> †	19	
<b>S<sub>r</sub></b>	7,723 * 10 <sup>-4</sup> †	<b>% r</b>	0,2892%	<b>S<sub>R</sub></b>	2,198 * 10 <sup>-3</sup> †	<b>% R</b>	0,8229 %

Nota: (†) Dato de Calculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas

\*No hay diferencias significativa entre los grupos de acuerdo al factor evaluado;  $s_A = 0$ ,  $s_D = 0$  y  $s_{A+D} = 0$ .

Tabla 43. Incertidumbre Titulador Potenciométrico Karl Fischer. “Crudo Pesado”

TÉRMINOS	$u_{Estandar}$	$\bar{X}$	$u_{Relativa Estandar}$
	$(u(x)_R)(\% H_2O)$	$\% H_2O$	$u(x)_R$
<b>HOMOGENEIDAD (<math>u_{Hom}</math>)</b>			0,009413667 †
Repetibilidad ( $u_{s_r}$ )	0,0076483 †	1,0322 †	0,007409708 †
Sampling ( $u_{inh}$ )	NO APLICA		-
Trazabilidad ( $u_{Tra}$ )	NO APLICA		-
CMR ( $u_{CRM}$ )	0,005 †	1,0000 †	0,005 †
Sesgo ( $u_B$ )	0,003046888 †	1,0322 †	0,002951839 †
<b>HETEROGENEIDAD (<math>u_{Het}</math>)</b>			0,004114649 †
Reproducibilidad ( $u_{s_R}$ )	0,00109892 †	0,267075 †	0,004114649 †
Analista ( $u_A$ )	NO APLICA		-
Día ( $u_D$ )	NO APLICA		-
Analista*Día ( $u_{A+D}$ )	NO APLICA		-
<b>TOTAL (<math>u_c</math>)</b>			<b>0,010273629 †</b>
<b><math>U_c</math></b>	<b>0,0205</b>		
<b>VALOR</b>	<b>0,2671</b>		
<b>% <math>U_{REPORTADA}</math></b>	<b>0,2671</b>	<b>±</b>	<b>0,0055</b>

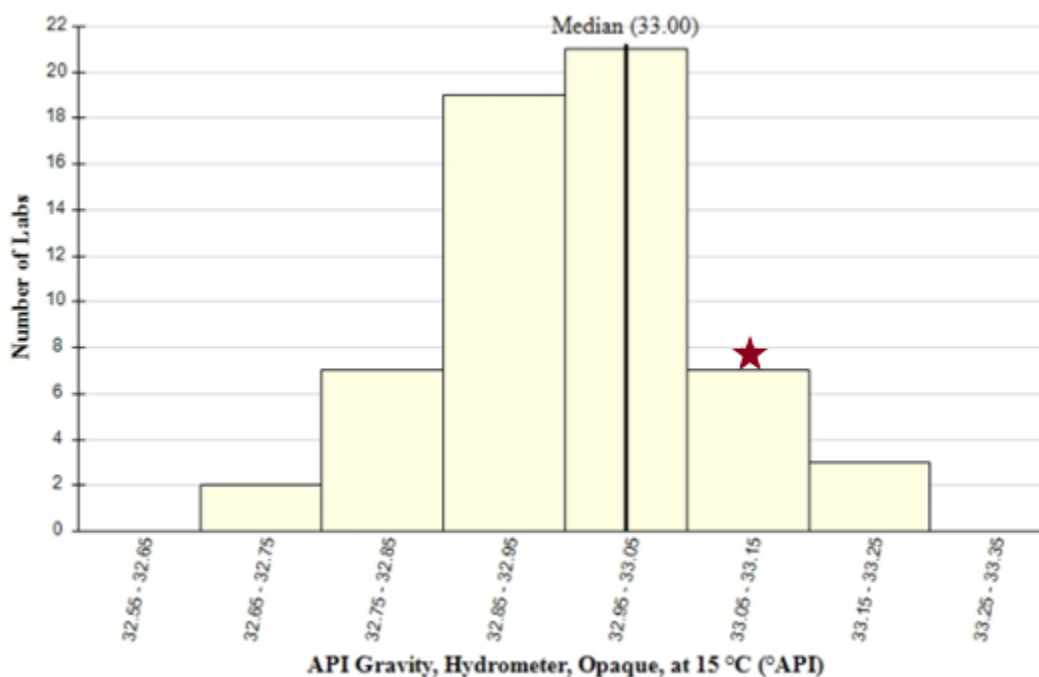
Nota: (†) Dato de Calculo Intermedio, sin redondeo por cifras significativas.

## 7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 7.1 Gravedad API

El Laboratorio de Fisicoquímica de la CIC obtuvo en el parámetro de GRAVEDAD API, un desempeño “SATISFACTORIO” de acuerdo a los resultados presentados en el ensayo aptitudinal del mes de Junio de 2022 por la American Society Testing and Materials (Ver Tabla 12). A pesar del Buen Resultado de Competencia Obtenido, el valor reportado por el Laboratorio difirió del valor promedio (coincidentalmente también es el valor medial y modal), evidenciando afectaciones en el Sistema de Medición de GRAVEDAD API.

**Figura 5.** Histograma de Frecuencia, Gravedad API, Hidrometro Opaco a 15°C por D1298-12b (2017), (°API) Crudo –CO2203

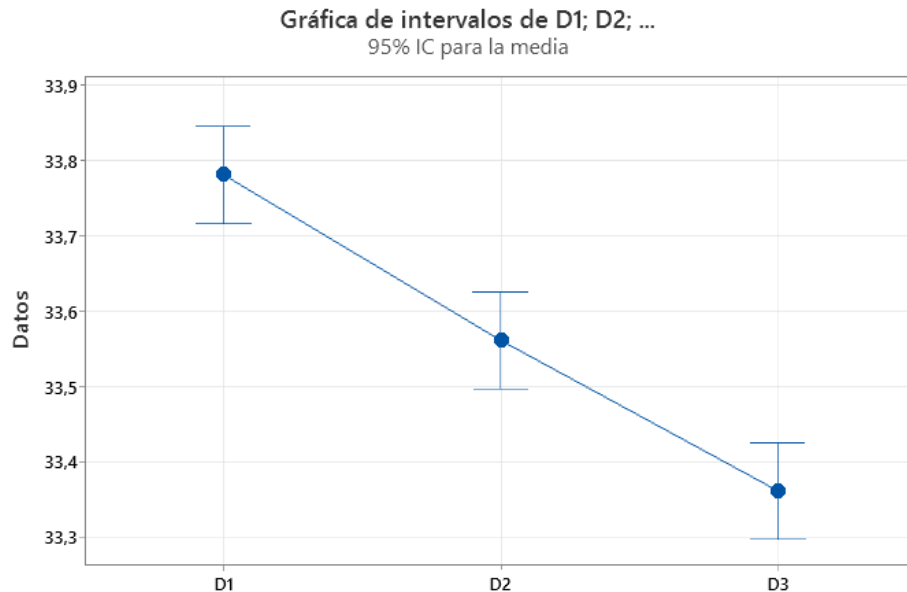


*Nota: La Estrella Roja representa el valor reportado por la CIC; Línea Negra el Valor Tricentral.*

Los resultados de la Primera Fase del Esquema de Ejecución Intralaboratorio corroboraron lo observado en las Ensayos Aptitudinales ASTM, obteniendo una estimación de sesgo sistemático de 0,1° API aproximadamente (Ver Tabla 16). En la Segunda Fase del Esquema Intralaboratorio se

apreció como la “inestabilidad” fisicoquímica de la matriz fue el mayor contribuyente a la estimación total de la incertidumbre (Ver Tabla 21), debido a que el Crudo Liviano es alto en componentes orgánicos volátiles los cuales son generados por procesos de degradación térmica, fotólisis y biodegradación en el transcurso del tiempo. <sup>[20]</sup> Esto hace que el Crudo pueda llegar a perder entre un 20% a 40% de su masa, generando la variabilidad de los parámetros a evaluar en el transcurso de los días. Se recomienda no almacenar este tipo de matriz y cambiar el factor de variación (Día) en los próximos esquemas de ejecución, por uno en los cuales se mitigue la variabilidad relacionada a la naturaleza de la matriz; entre estos Analista o Instrumento de Medición (Hidrómetros).

**Figura 6.** Mediciones API, Crudo Liviano



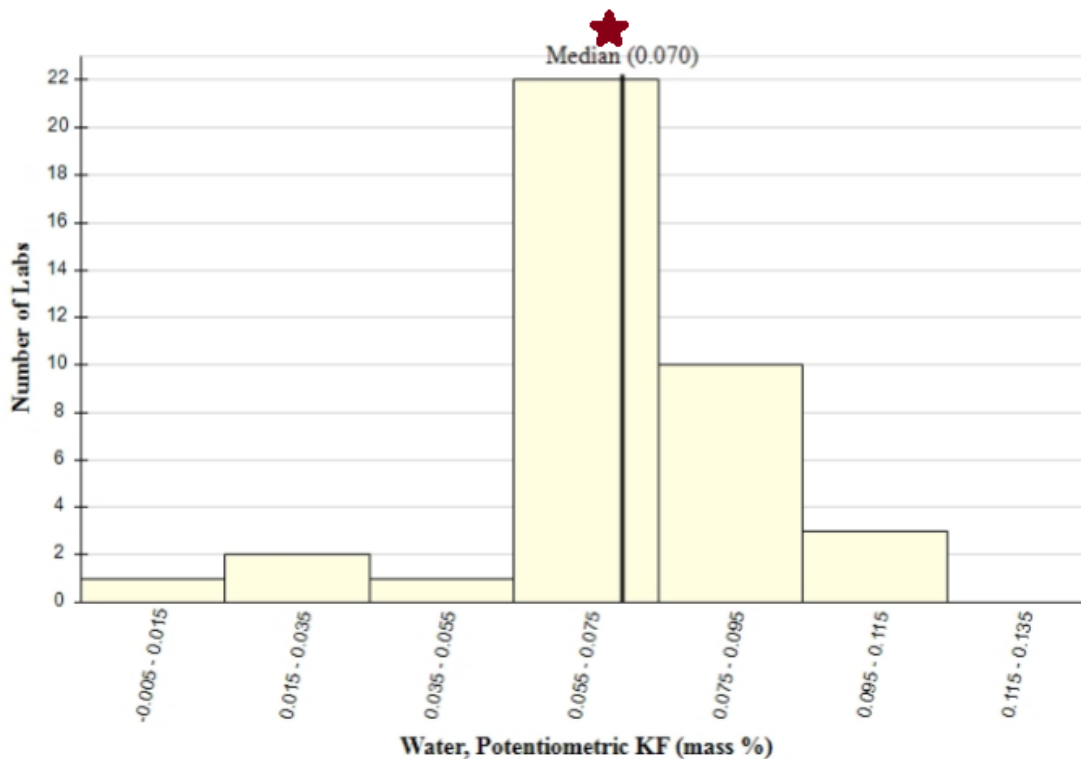
*Nota: La variabilidad observada se debe a la inestabilidad Fisicoquímica e la matriz que con el transcurrir del tiempo aumentara.*

Aun así con aspectos a mejorar, la implementación realizada en el parámetro de GRAVEDAD API, en el rango de 29 a 41° API; cumplió con cada uno de los criterios establecidos por el Laboratorio de Fisicoquímica de la CIC.

## 7.2 Karl Fischer

El Laboratorio de Físicoquímica de la CIC obtuvo en el parámetro de % HUMEDAD POR TITULACION KARL FISCHER, un desempeño “SATISFACTORIO” de acuerdo a los resultados presentados en el ensayo aptitudinal del mes de Junio de 2022 por la American Society Testing and Materials (Ver Tabla 24). En este caso no se observó afectación en el Sistema de Medición en los ensayos ejecutados con la Matriz Interlaboratorio ASTM (0,07%).

**Figura 7.** Histograma de Frecuencia. % Agua, Potenciometría KF por D4377-00 (2011) (% masa). Crudo –CO2203

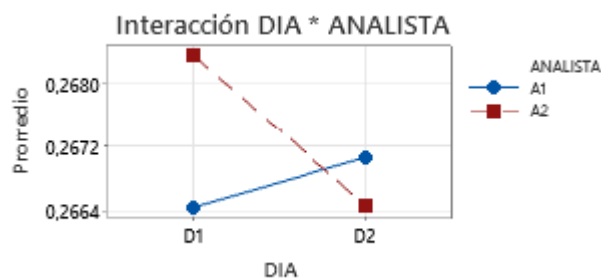


*Nota: La Estrella Roja representa el valor reportado por la CIC; Línea Negra el Valor Tricentral.*

En la Primera Fase del Esquema de Ejecución Intralaboratorio se evidenció la presencia de sesgo sistemático, cabe aclarar que estos ensayos se llevaron a cabo con un Patrón de Humedad Merck de 1%; (Matriz con un valor de humedad diferente a la Matriz Interlaboratorio). En la Segunda Fase del Esquema Intralaboratorio la matriz con el mejor resultado fue el Crudo Pesado, esto se debe a que

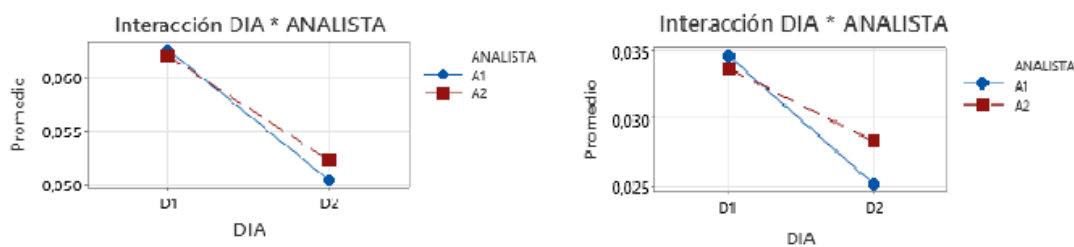
este tipo de crudos son ricos en hidrocarburos grandes, lo cual les confiere propiedades como: alta viscosidad, resistencia al calor y estabilidad fisicoquímica junto con baja biodegradabilidad y solubilidad en agua. [21]

**Figura 8.** Interacción Factores DIA\*ANALISTA, KF Crudo Pesado



Las matrices de Crudo Liviano y Crudo Mediano obtuvieron mayores valores de Incertidumbre no solo debido a la contribución por variabilidad relacionada a la inestabilidad fisicoquímica, también la corrección del sesgo al grupo de datos de ambas matrices afectó el cálculo de variabilidad relacionada al Factor Analista, generando en el caso de Crudo Mediano una contribución adicional a la estimación de Incertidumbre Total. A pesar de que el Titulador Potenciómetro Titrino 870 KF es un equipo que detecta Humedad (Agua) a un amplio rango de concentración, los resultados de los presentes esquemas evidencian que su sesgo no se mantiene constante.

**Figura 9.** Interacción Factores DIA\*ANALISTA, KF Crudo Liviano y Crudo Mediano



*Nota: Izquierda, Crudo Liviano; Derecha, Crudo Mediano*

Como aprendizaje de esta implementación, se sugiere tener en cuenta para los próximos esquemas de ejecución intralaboratorio los rangos de humedad. Ya que dependiendo del porcentaje de humedad

que tengan la matriz (ces) se inyecta una cantidad específica al titulador KF (Ver Tabla 6), esto compromete al laboratorio a determinar las magnitudes de error sistemático para cada uno de los respectivos rangos.

## 8. CONCLUSIONES

- El Crudo Liviano no es una matriz apta para implementaciones donde el tiempo sea considerado factor de observación, ya que tiene una rica composición en sustancias orgánicas volátiles, generando la variación de sus propiedades fisicoquímicas con el transcurso del tiempo.
- El Crudo Pesado es una matriz apta para implementaciones donde el tiempo es considerado factor de observación, ya que tiene una alta composición de cadenas grandes alifáticas, lo cual le confiere estabilidad química y térmica a la matriz.
- Para los parámetros de Gravedad API para el Rango de 29° a 41° API y Humedad por Titulación Karl Fischer dirigido a Matrices de Crudo Liviano y Mediano, se recomienda plantear un nuevo esquema de ejecución intralaboratorio tomando como factor de observación la variable Analista o Instrumento de Medición, ya que en el caso de las Matrices de Crudo Liviano y Mediano se deben ejecutar esquemas rápidos debido a la variabilidad de la matrices con respecto al tiempo.
- El parámetro de Gravedad API para el Rango de 29° a 41°, cumplió satisfactoriamente con cada uno de los criterios establecidos por el Laboratorio en el Esquema de Planeación Inicial.
- En el parámetro de Humedad por Titulación Karl Fischer se recomienda plantear nuevos esquemas de ejecución intralaboratorio teniendo en cuenta los distintos rangos de humedad, esto debido a la variación que presenta el sesgo sistemático acorde se aumenta la concentración de lectura o trabajo de las matrices.
- En el parámetro de Humedad por Titulación Karl Fischer, dirigido a Matrices de Crudo Pesado, cumplió satisfactoriamente cada uno de los criterios establecidos por el Laboratorio en el Esquema de Planeación Inicial.

## 9. REFERENCIAS

- [1] Ortiz Villegas, Juan José. (2020) [Tesis de maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo] Eficiencia y productividad de la industria petrolera mundial en el sector UPSTREAM: Un análisis a través de métodos no paramétricos, 2008-2017. Repositorio UMSNH. Consultado el día 20 de enero de 2022. Disponible: [http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/handle/DGB\\_UMICH/2677](http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/handle/DGB_UMICH/2677)
- [2] Addison, T., & Roe, A. (2018). Extractive Industries. Oxford University Press. Capitulo 4.1.1.2. In global Trade. Consultado: 21 de enero de 2022. Disponible: <https://doi.org/10.1093/oso/9780198817369.001.0001>
- [3] Pasquali, M. (2019, 8 de marzo). Infografía: Pdvsa, un gigante del petróleo en América Latina. Statista Infografías. <https://es.statista.com/grafico/17266/empresas-petroleras-nacionales-con-mayor-facturacion/>
- [4] ANH, Agencia Nacional de Hidrocarburos [Sitio web] (Consultada el 11 de Noviembre de 2021). Datos Estadísticos. Disponible en: <http://www.anh.gov.co/datos-estadisticas>
- [5] Informe Contraloría General de la República [Sitio web] (Consultada el 11 de Noviembre de 2021). Disponible en: <https://es.slideshare.net/susanleal1/fiscalizacin-de-hidrocarburos-liquidados-en-colombia-etapa-de-explotacin-y-produccion>
- [6] Misión. Corporación para la investigación de la corrosión. (s.f). Consultada 7 de enero de 2022. Disponible: <http://corrosion.uis.edu.co/webcic/index.php/es/sobre-la-cic/quienes-somos>

[7] Visión. Corporación para la investigación de la corrosión. (s.f). Consultada 7 de enero de 2022. Disponible: <http://corrosion.uis.edu.co/webcic/index.php/es/sobre-la-cic/quienes-somos>

[8] Área de Físicoquímica. Corporación para la investigación de la corrosión. (s.f). Consultada 7 de enero de 2022. Disponible: <http://corrosion.uis.edu.co/webcic/index.php/es/sobre-la-cic/quienes-somos>

[9] D4377-00(2011). Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration (Withdrawn 2020).

[10] Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT). Ministerio de Salud-Gobierno de Argentina. MERCOSUR (Acta 01-14). Anexo 1. Determinación de Agua V6. Consultado: Enero 14 2022. Disponible: [http://www.anmat.gov.ar/webanmat/mercosur/ACTA01-14/AGREGADO\\_XVI/uni\\_11/Anexo\\_1\\_Determinaci%C3%B3n\\_de\\_agua\\_V6.pdf](http://www.anmat.gov.ar/webanmat/mercosur/ACTA01-14/AGREGADO_XVI/uni_11/Anexo_1_Determinaci%C3%B3n_de_agua_V6.pdf)

[11] ASTM D1298-12b(2017). Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.

[12] ASTM D3230-19. Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method).

[13] ASTM D473-07(2017) e1. Standard Test Method for Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method.

[14] Organización Internacional de Normalización. (2017). Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de Ensayo y Calibración (ISO 17025).

[15] Yang, Y., Miller, D. J., & Hawthorne, S. B. (1997). Toluene solubility in water and organic partitioning from gasoline and diesel fuel into water at elevated temperatures and pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(5), 908-913.

[16] Bradley et al. Open Notebook Science Challenge Solubilities of Organic Compounds in Organic Solvents. Versão de 12 dec. 2009. Available at: <http://precedings.nature.com/documents/4243/version/2/files/npre20104243-2.pdf>.

Accessed on: 01 Feb. 2022

[17] Miller, J., & Miller, J. C. (2018). Section 4.13 Uncertainty. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (7a ed.). Pearson Education.

[18] Miller, J., & Miller, J. C. (2018). Section 6 and 7. *Section Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (7a ed.). Pearson Education.

[19] Miller, J., & Miller, J. C. (2018). Section 2.2 and 4.11. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (7a ed.). Pearson Education.

[20] Light crude oil information for health professionals about light crude oil. (s/f). Cdc.gov. Recuperado el 29 de septiembre de 2023, de [https://www.cdc.gov/nceh/oil\\_spill/docs/Light%20Crude Oil Information for Health Professionals.pdf](https://www.cdc.gov/nceh/oil_spill/docs/Light%20Crude%20Oil%20Information%20for%20Health%20Professionals.pdf)

[21] Santos, R. G., Loh, W., Bannwart, A. C., & Trevisan, O. V. (2014). An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian journal of chemical engineering*, 31(3), 571–590. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00001853>