

Certificación de Materiales de Referencia

Juan Frissolo

Marcos Martínez

Carlos Marnetti

Refinería Luján de Cuyo – YPF SA del grupo Repsol - YPF

Curriculums:

Juan Frissolo:

Técnico Químico y en Petróleo, ETIEC Mendoza. Técnico Laboratorios Cuyoil S.A. años 1969/1970. Actualmente: Supervisor General Laboratorio Central de RLC

Marcos Martínez:

Ingeniero Industrial. Universidad Nacional de Cuyo. Pasantías en Papelera Andina (Mendoza). Pasantías en Refinería Luján de Cuyo (Procesos). Ingeniero de Procesos
Actualmente: Supervisor General de Laboratorio Central de RLC

Carlos Marnetti.

Ingeniero en Petróleo, Universidad Nacional de Cuyo. Postgrado en "Dirección en Operaciones" Realizado en Fundación Alta Dirección. Jefe de la unidad de Cracking Catalítico II. Jefe de Upgrading (Isomerización, Alkilación, MTBE). Jefe de Departamento de Mayor Conversión (Cracking Catalítico II, Coque II y HDS). Jefe de Departamento de Refinación (Topping IV, Vacío, Coque I, Topping III). Actualmente: Jefe de laboratorio Central de RLC.

Sinopsis

En el marco del Grupo de Normalización Analítica de Repsol YPF en Latinoamérica se planteó en la reunión anual de noviembre de 2004 por parte de la refinería de Luján de Cuyo el interés de realizar ensayos inter laboratorio encaminados a la Certificación de Materiales de Referencia que serían destinados a los laboratorios para sus necesidades de Calibración, Verificación y construcción de Cartas de Control para el aseguramiento de la Calidad de los productos.

El objetivo principal de la certificación de Materiales de referencia propios es el de lograr una sensible disminución en el costo de adquisición de patrones para calibración de equipos de laboratorio, frente a un gasto sustancialmente menor por disponer de un material de referencia interno validado.

La validación o Certificación del material de referencia se concreta a partir de un ensayo inter laboratorio. En dicho ensayo se comparan los parámetros o determinaciones de interés sobre una muestra de producto (Gas Oil de Topping IV del CILC).

Las determinaciones son realizadas por los laboratorios participantes sobre una muestra, obtenida de una mayor, previamente homogenizada.

La certificación fue realizada por el GNARY (Grupo de Normalización Analítica de RepsolYPF) a partir del procesamiento estadístico de los resultados enviados por los 15 laboratorios participantes (todos ellos de Argentina).

- Los parámetros certificados para el material de referencia son:

- Densidad (Auto)
- Punto de Inflamación (Auto)
- Punto de Inflamación (Manual)
- Punto de Escurrimiento
- POFF
- Punto de Enturbiamiento
- Destilación (Manual)
- Destilación (Auto)

Habiendo certificado el material de referencia se procedió con la logística de envasado y distribución del mismo entre los laboratorios involucrados

1) Introducción

En el marco del Grupo de Normalización Analítica de Repsol YPF en Latinoamérica se planteó en la reunión anual de noviembre de 2004 por parte de la refinería de Luján de Cuyo el interés de realizar ensayos interlaboratorio, o de correlación, encaminados a la Certificación de Materiales de Referencia que serían destinados a los laboratorios para sus necesidades de Calibración, Verificación y construcción de Cartas de Control.

En el gráfico 1 se ponen en evidencia los principales actores que hacen a un Sistema Integrado de Calidad en un laboratorio

Cabe destacar la presencia de los *Materiales de referencia*; en relación al presente trabajo.

Gráfico 1



La actividad que desempeñan los laboratorios de los complejos industriales, Servicios Técnicos y los de Tecnología, se vuelve cada día más importante en lo que al aseguramiento de la calidad de los productos se refiere.

Ello demanda la utilización de equipos adecuados y en condiciones, que deben ser calibrados cada vez con mayor frecuencia, ya sea porque el uso se hace más intensivo o porque la resolución, precisión y exactitud demandadas se vuelven más exigentes.

Es por eso que uno de los principales gastos en que incurre un Laboratorio es la compra de patrones certificados, necesarios para la calibración de los equipos de análisis y confección de Cartas de Control.

2) Desarrollo

Certificación de Materiales de Referencia

El ensayo de correlación se organizó con el objeto de conocer las variaciones interlaboratorio en los parámetros analizados, así como facilitar la preparación de materiales de referencia en dichas propiedades.

Esta iniciativa tiene una orientación al aseguramiento de la calidad con un ahorro de costes, ya que minimiza el gasto en la adquisición de un volumen importante de este tipo de materiales.

Para ello se acordó el diseño de un experimento que sirviera para testear la viabilidad de la iniciativa a realizar sobre un gas oil enviado por CI de Luján de Cuyo, en el que participaron los laboratorios de los Complejos Industriales, Servicio Técnico y Tecnología en Argentina, el estudio estadístico se realizó por tecnología(CTR – CTA) y esta misma emitió el informe del ensayo y el Certificado .

Para llevar a cabo la correlación se enviaron muestras a cada laboratorio participante, convenientemente envasada, desde el CTA.

Laboratorios participantes:

- Complejo Industrial Ensenada (Petroquímica)
- Centro Tecnológico Repsol Ypf Argentina
- Refinería Lujan De Cuyo
- Refinería La Plata
- Servicio Técnico De Productos Barranqueras
- Servicio Técnico De Productos Córdoba
- Servicio Técnico De Productos Comodoro Rivadavia
- Servicio Técnico De Productos Concepción Del Uruguay
- Servicio Técnico De Productos Dock Sud
- Servicio Técnico De Productos Junín
- Servicio Técnico De Productos La Matanza
- Servicio Técnico De Productos La Plata
- Servicio Técnico De Productos Mendoza
- Servicio Técnico De Productos San Lorenzo
- Servicio Técnico De Productos V. Mercedes

Los parámetros analizados han sido los siguientes:

Propiedad	Norma	Unidades
Densidad (man.)	ASTM D-1298	Kg/L
Densidad (auto)	ASTM D-4052	Kg/L
Destilación (man.)	ASTM D-86	°C
Destilación (auto.)	ASTM D-86	°C
Punto de inflamación (man.)	ASTM D-93	°C
Punto de inflamación (auto)	ASTM D-93	°C
Punto de Escurrimiento	ASTM D-97	°C
POFF (EN-116)	EN-116	°C
Punto de Enturbiamiento	ASTM D-2500	°C
Viscosidad	ASTM D-445	cStokes

El estudio estadístico se realizó de acuerdo a la norma ISO5725, los resultados finales de Media, Incertidumbre al 95% de confianza, Repetibilidad y Reproducibilidad para cada uno de los parámetros analizados una vez aplicados los criterios de rechazo de Cochran, Grubbs y Mandel fueron los siguientes:

Tabla 1

	Unidades	Nº Lab	Nº Dat	r	R	M	I(5%)
Densidad (manual)	ASTM D-1298	8	16	0,0008	0,0013	0,8321	0,0004
Densidad (auto)	ASTM D-4052	11	22	0,00008	0,00039	0,83210	0,00009
Punto de inflamación (man.)	ASTM D-93	13	26	1,8	7,5	78,4	1,6
Punto de inflamación (auto)	ASTM D-93	9	18	1,3	4,4	80,0	1,2
Punto de Escurrimiento	ASTM D-97	9	18	0	6	2	2
POFF	IP-309	8	16	1	2	3	1
Punto de Enturbiamiento	ASTM D-2500	9	18	0	3	6	1
Viscosidad	ASTM D-445	6	12	0,035	0,077	3,543	0,028
T PI (man)	ASTM D-86 (manual)	10	20	3,4	11,4	198,1	2,9
T 5% (man)	ASTM D-86 (manual)	10	20	3,0	6,6	228,0	1,7
T 10% (man)	ASTM D-86 (manual)	11	22	2,0	5,6	240,5	1,3
T 20% (man)	ASTM D-86 (manual)	11	22	1,7	4,0	257,1	0,9
T 30% (man)	ASTM D-86 (manual)	11	22	1,9	3,3	267,9	0,8
T 40% (man)	ASTM D-86 (manual)	12	24	1,7	2,9	277,7	0,7
T 50% (man)	ASTM D-86 (manual)	10	20	1,5	2,8	287,3	0,7
T 60% (man)	ASTM D-86 (manual)	11	22	1,7	2,8	297,9	0,7
T 70% (man)	ASTM D-86 (manual)	11	22	2,7	3,3	309,6	0,8
T 80% (man)	ASTM D-86 (manual)	11	22	1,7	3,2	322,9	0,8
T 90% (man)	ASTM D-86 (manual)	12	24	2,6	4,3	340,6	1,0
T 95% (man)	ASTM D-86 (manual)	12	24	4,1	7,0	354,4	1,6
% Rec. (man)	ASTM D-86 (manual)	11	22	0,4	1,8	98,4	0,4
T PI (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	3,7	3,7	202,5	2,5
T 5% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	2,3	12,5	229,0	3,6
T 10% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	3,2	4,6	243,0	1,4
T 20% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	1,7	1,7	257,5	0,5
T 30% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	1,5	2,3	268,2	0,7
T 40% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	1,7	2,3	278,5	0,7
T 50% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	1,1	1,8	288,4	0,5
T 60% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	1,6	2,2	298,5	0,7
T 70% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	1,9	2,8	310,0	0,8
T 80% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	1,7	3,7	323,4	1,1
T 90% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	2,2	5,8	340,3	1,7
T 95% (auto)	ASTM D-86 (auto)	8	16	2,2	8,5	353,7	2,5
% Rec. (auto)	ASTM D-86 (auto)	7	14	0,4	1,4	98,3	0,4

En la siguiente tabla puede observarse la comparación de los datos de repetibilidad y reproducibilidad obtenidos en el ensayo con los exigidos en las normas.

Tabla 2

Propiedad	Media	R.Ensayo	R.Norma	r.Ensayo	r.Norma
Densidad (manual)	0,8321	0,0013	0,0012	0,0008	0,0005
Densidad (auto)	0,83210	0,00039	0,0005	0,00008	0,0001
Punto de inflamación (man)	78,4	7,5	5,6	1,8	2,28
Punto de inflamación (auto)	80,0	4,4	5,7	1,3	2,32
Punto de Esguerramiento	2	6	6	0	3
POFF	3	2	2,3	1	1
Punto de Enturbiamiento	6	3	4	0	2
Viscosidad	3,543	0,077	0,037	0,035	0,019
T PI (man)	200,3	11,9	8,3	5	3,1
T 5% (man)	228,0	6,6	9,6	3,0	3,4
T 10% (man)	240,5	5,6	7,6	2,0	2,2
T 20% (man)	257,1	4,0	5,8	1,7	1,5
T 30% (man)	267,9	3,3	3,6	1,9	1,4
T 40% (man)	277,7	2,9	3,2	1,7	1,4
T 50% (man)	287,3	2,8	3,1	1,5	1,4
T 60% (man)	297,9	2,8	3,2	1,7	1,5
T 70% (man)	309,6	3,3	3,3	2,7	1,5
T 80% (man)	322,9	3,2	3,4	1,7	1,6
T 90% (man)	340,6	4,3	3,8	2,6	1,7
T 95% (man)	354,4	7,0	4,1	4,1	2,1
% Rec. (man)	98,4	1,8		0,4	
T PI (auto)	202,5	3,7	8,5	3,7	3,5
T 5% (auto)	229,0	12,5	12,8	2,3	9
T 10% (auto)	243,0	4,6	10,6	3,2	5,3
T 20% (auto)	257,5	1,7	7,9	1,7	3
T 30% (auto)	268,2	2,3	7,1	1,5	2,7
T 40% (auto)	278,5	2,3	6,9	1,7	2,6
T 50% (auto)	288,4	1,8	6,9	1,1	2,6
T 60% (auto)	298,5	2,2	7,2	1,6	2,7
T 70% (auto)	310,0	2,8	7,8	1,9	3
T 80% (auto)	323,4	3,7	7	1,7	3,4
T 90% (auto)	340,3	5,8	6,3	2,2	4,2
T 95% (auto)	353,7	8,5	8,8	2,2	6,1
% Rec. (auto)	98,3	1,4		0,4	

Certificado de Materiales de Referencia

El estudio estadístico fue realizado por Tecnología (CTA – CTR), quien emitió el correspondiente informe, así como los certificados.

DIRECCIÓN DE TECNOLOGÍA

CERTIFICADO DE MATERIAL DE REFERENCIA

CERTIFICADO DE ANÁLISIS

CILC_GO_0405

Parámetro	Unidad	Valor(l)	I(5%)(l)
Densidad (auto) (Kg/L)	ASTM D-4052	0,83210	± 0,00009
Punto de inflamación (man.) (°C)	ASTM D-93	78,4	± 1,6
Punto de inflamación (auto) (°C)	ASTM D-93	80,0	± 1,2
Punto de Esgurrimento (°C)	ASTM D-97	2	± 2
POFF (°C)	IP-309	3	± 1
Punto de Enturbiamiento (°C)	ASTM D-2500	6	± 1

Cartas de control

Para construir una carta de control de un proceso (de medición, para el caso de Laboratorios), es necesario disponer de una cantidad suficiente de datos (superior a 15).

Esta es otra ventaja de disponer de materiales de referencia de bajo costo. Ya que los mismos no sólo serán utilizados para la Calibración y Verificación de los equipos, si no que también para la construcción de Cartas de Control.

Estas cartas permiten conocer si el proceso está o no bajo control. Las cartas dan indicios, que se convierten en evidencia a la hora de predecir una eventual salida de control del proceso.

Procedimiento para la construcción de una Carta de Control

1. Seleccionar la variable del proceso
2. Recolectar las muestras (recomendable al menos 15 datos individuales)
3. Calcular el promedio y registrarlo como LC

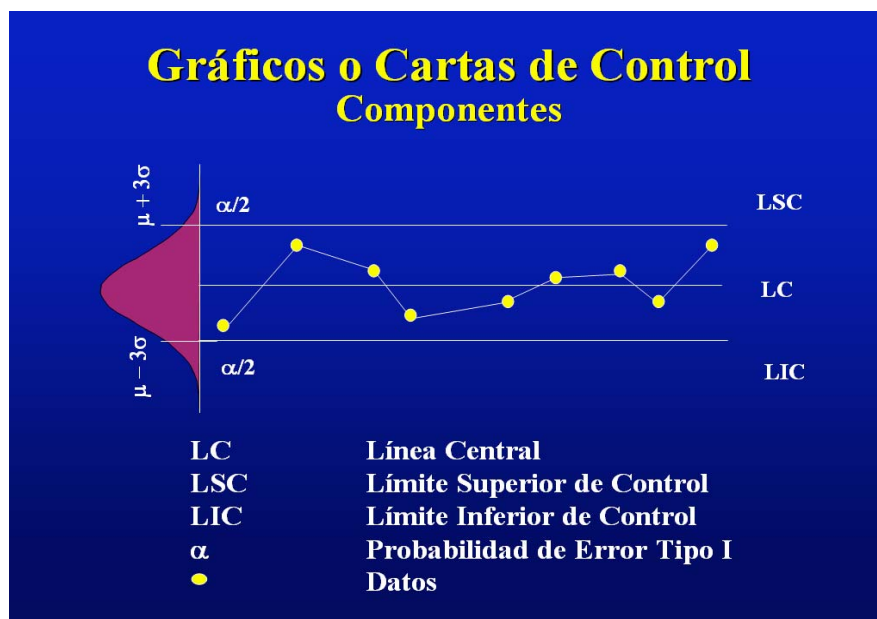
4.1. Usando la Desviación Standard:

4.1.3. Calcular “s”

4.1.2. Calcular $LSC = \bar{X} + 3s$ y $LIC = \bar{X} - 3s$

4.1.3. Graficar los datos y los límites. Investigar datos anómalo. Recalcular límites de ser necesario.

Grafico 2



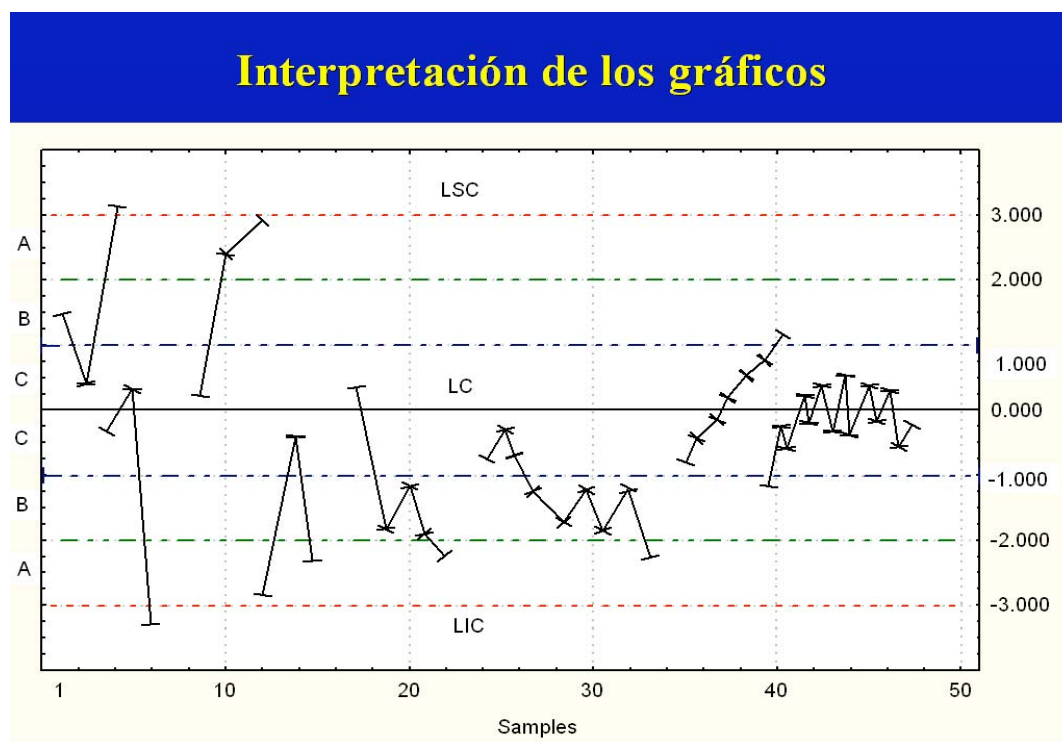
Interpretación de las cartas de control

Criterios de falta de control:

- Un punto fuera de los límites
- Racha de siete puntos consecutivos a un lado de la línea central
- Racha de siete puntos consecutivos en forma ascendentes o descendentes
- Cualquier distribución de puntos que indique comportamiento no aleatorio
- Dos de tres puntos consecutivos fuera de las líneas de amplitud dos sigma.
- Cuatro de cinco puntos consecutivos fuera de las líneas de amplitud 1 sigma

- Catorce puntos subiendo y bajando alternadamente
- Quince puntos consecutivos dentro de las líneas de amplitud de 1 sigma

Grafico 3



Costos y ahorro

➤ Materiales de Referencia Comprados

El costo de materiales de referencias para calibración, para las propiedades certificadas es el siguiente:

	Lts Consumidos por año	Costo (U\$S/litro)	Costo (U\$S/año)
Total	99	~720	71280

El costo aproximado para la construcción de las cartas de control sería el siguiente:

	Lts Consumidos por año	Costo (U\$S/litro)	Costo (U\$S/año)
Total	150	~720	108000

Estos valores no contemplan los posibles consumos de los otros laboratorios participantes

➤ **Materiales de Referencia**

El costo de materiales de referencia para calibración, para las propiedades certificadas es el siguiente

	Lts Consumidos por año	Costo (U\$S/litro)	Costo (U\$S/año)
Total	99	~17	1683

El consumo aproximado para la construcción de las cartas de control sería el siguiente:

	Lts Consumidos por año	Costo (U\$S/litro)	Costo (U\$S/año)
Total	150	~17	2550

Además se distribuyeron 100 litros de MRC entre los laboratorios participantes, lo cual corresponde a un ahorro de U\$S 69500 por año.

Ahorro total aproximado: U\$S/año 244553

Conclusiones

➤ Certificación de referencias

Los resultados obtenidos en el ensayo de correlación permitieron la certificación de los materiales de referencia, de acuerdo con la ISO 5725.

➤ Cartas de Control y Calibración de Equipos

Las referencias certificadas se utilizarán para la generación de cartas de control y la calibración de equipamiento, buscando de esta manera maximizar el aseguramiento de la calidad

➤ Ahorro

Minimización del coste de adquisición de un volumen importante de material de referencia

Logística de Envasado

La empresa contratada para la elaboración del M.R.C., deberá ingresar al Sector Almacenes los envases necesarios (tambores de 200 lts) de acuerdo a la cantidad solicitada a preparar.

Los tambores serán enviados por Almacenes al Área que el Sector Laboratorio solicite y llenados con combustible por personal de la Unidad, para ser luego retirados y dispuestos en Almacenes.

La contratista retirará los tambores de Almacenes y los trasladará a su establecimiento donde preparará los M.R.C. de la siguiente manera:

a – Mezclará el contenido de todos los tambores en un contenedor, el cual deberá disponer un medio mecánico de agitación de acero inoxidable para una perfecta homogenización.

b – El contenedor será presurizado con nitrógeno o Anhídrido carbónico a aprox. 100 gr./cm² (100 cm de columna de agua).

c - Deberá preverse las condiciones de trabajo, para que el proceso de llenado se realice de manera continua para asegurar iguales condiciones de temperatura ambiente y presión

d – Se llenarán envases de aluminio con tapa y contratapa precintada de un litro de capacidad. Cerrados herméticamente, se rotularán mencionando producto, N° de lote, fecha, vencimiento y N° de muestra en sistema de gestión de datos (LIMS) donde estarán asentados los resultados para una futura trazabilidad.



Contactos

Carlos Marnetti	Telefono : 02614989796	email : cmarnettih@repsol ypf.com
Marcos Martinez	Telefono : 02614989796	email : mmartinezt@repsolypf.com
Juan Frissolo	Telefono : 02614989796	email : jfrissolol@repsolypf.com