



PETRÓLEOS
CUBA VENEZUELA S.A.



UNIVERSIDAD
CIENFUEGOS

Universidad de Cienfuegos
Facultad de Ciencias Económicas y Empresariales
Departamento de Ingeniería Industrial

Título: “Aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos emitidos en el Laboratorio Central de Ensayos Físico-Químicos del Petróleo y sus Derivados de la Unidad de Negocio Refinería de Cienfuegos”.

Autora: Amanda Castellano Hernández

Tutores: MSc. Ing. Aníbal Barrera García

MSc. Ing. Midiala Hernández Santana

Lic. Rolando Castellano González

Cienfuegos

2017

Pensamiento



“La calidad es el respeto al pueblo”

Che

Dedicatoria



A todas aquellas personas que de una forma u otra contribuyeron a la realización de esta investigación, en especial a mis padres por ser los mejores del mundo, por estar conmigo en las buenas y en las malas, por todos sus sacrificios, consejos, regaños y amor.

Agradecimientos



A mis padres por darme la vida, guiarme por el camino correcto, apoyarme incondicionalmente y por no escatimar esfuerzos para la realización de este trabajo.

A mi familia y amigos por todo el cariño que me han dado y siempre preocuparse por saber cómo me iba.

A mis profesores, por los conocimientos y experiencias que me transmitieron durante los cinco años de carrera contribuyendo a que este día se hiciera realidad.

A mis tutores MSc. Aníbal Barrera García por tenerme paciencia y dedicarme parte de su tiempo, MSc. Midiala Hernández Santana por prestarme su atención y confiar en mí y al Lic. Rolando Castellano González que, además de ser mi padre, es mi guía y el principal impulsor de esta investigación. A los tres, mil gracias por aportarme sus conocimientos, información y asesoría.

Serían escasas las cuartillas para mencionar los nombres de muchos amigos y compañeros de estudio que me han brindado su desprendida ayuda en estos tiempos. El más profundo reconocimiento en general, a todas aquellas personas que de un modo u otro contribuyeron en mi formación profesional y tuvieron que ver con la elaboración de esta tesis.

A mis compañeros de aula que compartieron conmigo estos cinco años, en especial a las chicas (Marcia, Baby, Yamilet y Rocío) por compartir conmigo los buenos y malos momentos.

Resumen



RESUMEN

El presente trabajo es realizado en el Laboratorio Central de Ensayos Físico - Químicos del Petróleo y sus derivados de la Unidad de Negocio Refinería, con el objetivo de asegurar la calidad de los resultados de los ensayos, a partir de los requisitos establecidos por las normas correspondientes, de manera que contribuya a elevar la competitividad y credibilidad ante sus clientes. Para el cumplimiento del mismo se utilizan entrevistas, observaciones directas, revisión de documentos, gráficos de control, así como técnicas para el análisis desde el punto de vista estadístico. Se realiza un diagnóstico inicial, donde se obtienen las principales deficiencias relacionadas con el aseguramiento de la calidad en el laboratorio, sobresaliendo la ausencia del control interno. Se elabora e implementa una nueva instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos, donde se propone la utilización de métodos estadísticos para testificar que se cumple con lo establecido, evaluando tanto a los equipos como a los analistas. Por último se proponen un conjunto de acciones para el aseguramiento de la calidad en los ensayos Punto de Humo, Punto de Congelación, Azufre por Rayos X, Acidez y Densidad, facilitando la corrección de los problemas detectados durante la implementación de la instrucción.

Palabras claves: aseguramiento, calidad, ensayos, precisión, laboratorio.

Summary



Summary

SUMMARY

The present work is carried out in the Central Laboratory of Rehearsals Physique - Chemical of the Petroleum and its derived of the Refinery Business Unit, with the objective of assuring the quality of the results of the rehearsals, starting from the requirements settled down by the corresponding norms, so that it contributes to increase the competitiveness and credibility in front of the clients. To fulfill this goal we have used different interviews, direct observations, revision of documents, control graphics, as well as techniques for the analysis from the statistical point of view. An initial diagnosis is carried out, where the main deficiencies related to the insurance of the quality are obtained in the laboratory, standing out the absence of the internal control. It is elaborated a new instruction for the insurance of the quality of the rehearsals results, where the use of statistical methods to testify that everything is fulfilled is proposed, that way as much the teams as the analysts are evaluated. Lastly it is suggested a group of actions of the insurance of the quality in the rehearsals Smoke Point, Freezing Point, Sulfur for Rays X, Acidity and Density, facilitating the correction of the problems detected during the implementation of the instruction.

Key words: insurance, quality, rehearsals, precision, laboratory.

Índice



Índice

RESUMEN

SUMMARY

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	4
1.1 Calidad, conceptos y generalidades	4
1.2 Gestión de la calidad	7
1.2.1 Principios para la gestión la calidad	7
1.2.2 Importancia y necesidad de la gestión de la calidad	8
1.2.3 Sistemas de gestión de la calidad basados en las normas ISO 9000.....	10
1.3 Las normas de la familia ISO 9000 y la metrología.....	14
1.3.1 Generalidades sobre la metrología como ciencia de las mediciones.....	15
1.4 Aseguramiento de la Calidad.....	18
1.4.1 Aseguramiento de la calidad en los laboratorios de ensayos	19
1.4.2 NC ISO IEC 17025:2006 Requisitos generales para la competencia de los Laboratorios de ensayo y de calibración	22
1.5 Acreditación de ensayos de laboratorios. Comportamiento en Cuba	23
CAPÍTULO II: CARACTERIZACIÓN DE LA ORGANIZACIÓN Y DIAGNÓSTICO DE LA SITUACIÓN ACTUAL	27
2.1 Caracterización de la entidad objeto de estudio	27
2.1.1 Caracterización del Laboratorio de ensayos (Laboratorio Central)	32
2.2 Metodología General de Solución de Problemas para el Ingeniero Industrial	35
2.3 Aplicación de la Metodología General de Solución de Problemas para el Ingeniero Industrial	36
2.3.1 Definición y Análisis del Problema	36
2.3.2 Análisis, Selección y Diseño de la Solución	44
CAPÍTULO III: IMPLEMENTACIÓN DE LA INSTRUCCIÓN PARA EL ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD EN LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS EMITIDOS EN EL LABORATORIO.	47
3.1 Aplicación de la Etapa Implementación de la Metodología General de Solución de Problemas	47
3.1.1 Implementación de la instrucción en el ensayo Punto de Humo.....	48
3.1.2 Implementación de la instrucción en el ensayo Punto de Congelación	57
3.1.3 Implementación de la instrucción en el ensayo Azufre por Rayos X.....	64

Índice

3.1.4 Implementación de la instrucción en el ensayo Acidez Total.....	66
3.1.5 Implementación de la instrucción en el ensayo Densidad	67
CONCLUSIONES GENERALES.....	70
RECOMENDACIONES	71
BIBLIOGRAFIA.....	72
ANEXOS.....	79

Introducción



Introducción

INTRODUCCIÓN

Los laboratorios de ensayo ofrecen a sus clientes un servicio que se traduce en información sobre la identidad química y la composición de los materiales analizados. Para ser útil al cliente esta información debe: ser precisa y exacta, entregada dentro de los tiempos requeridos por el cliente para tomar sus decisiones y satisfacer sus necesidades. El laboratorio debe estar en condiciones de poder demostrar a sus clientes y a aquellos que lo requieran (organismos gubernamentales, casas matrices, entre otros) que sus resultados responden a criterios de calidad determinados. Esto se logra a través de la implementación de sistemas de control y aseguramiento de la calidad (Fundación NEXUS, 2012).

La Organización Internacional de Normalización (ISO) y la Comisión Electrónica Internacional (IEC) forman el sistema especializado para la normalización mundial. En el campo de la evaluación de la conformidad, el Comité de ISO para la evaluación de la conformidad (CASCO) es responsable del desarrollo de Normas y Guías Internacionales. El CASCO de ISO ha preparado la Norma ISO/IEC 17025:2006, anulando y reemplazando a la ISO/IEC 17025:1999. Cuba es uno de los países que participa en el CASCO de ISO, reconociendo a esta norma como NC ISO/IEC 17025:2006 (ISO, 2006).

El creciente uso de los sistemas de gestión ha producido un aumento de la necesidad de asegurar que los laboratorios que forman parte de organizaciones mayores o que ofrecen otros servicios, puedan funcionar de acuerdo con un sistema de gestión de la calidad que se considera que cumple con la Norma ISO 9001 así como la NC ISO/IEC 17025. Por ello, se incorporan todos aquellos requisitos de la Norma ISO 9001 que son pertinentes al alcance de los servicios de ensayo y de calibración cubiertos por el sistema de gestión del laboratorio en la NC ISO/IEC 17025 (ISO, 2006).

El uso de la NC ISO/IEC 17025 facilita la cooperación entre los laboratorios y otros organismos y ayuda al intercambio de información y experiencia, así como a la armonización de normas y procedimientos (ISO, 2006). Permite que los laboratorios de ensayo y de calibración puedan demostrar que poseen un sistema de gestión, que son técnicamente competentes y capaces de generar resultados técnicamente válidos, provocando mayor competitividad.

Por indicaciones de la Junta General de Accionistas de la Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos” el Laboratorio Central tiene la obligación de acreditar sus ensayos para demostrar su competencia y brindar mejor servicio a los clientes, siendo necesaria la mejora de su proceso principal que es el seguimiento y medición del producto. Durante el período 2013–2016 se han

Introducción

realizado diagnósticos al laboratorio con el objetivo de solicitar la acreditación de parte de sus ensayos al Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba (ONARC), detectándose alrededor de 16 No Conformidades, siendo solucionadas en su totalidad.

Para lograr la acreditación de los ensayos por el ONARC el laboratorio tiene que cumplir con los requisitos de la NC ISO/IEC 17025, evaluándose través de una lista de chequeo en una Inspección. En la actualidad se cuenta con cinco ensayos acreditados.

Cada año en las evaluaciones que se realizan en el laboratorio se detectan no conformidades, poniendo en riesgo su credibilidad y la de la empresa ante los clientes, siendo el resultado de los ensayos fundamentales en la toma de decisiones respecto al producto que se ofrece y que puede detonar pérdidas para la empresa. Por tanto, es necesario realizar un estudio cuyo objetivo sea evaluar y analizar las causas que están provocando las no conformidades, así como la propuesta de soluciones a los problemas detectados, mejorando el proceso de seguimiento y medición del producto en el Laboratorio.

A partir de la realización de un diagnóstico inicial, se obtienen las principales deficiencias relacionadas con el aseguramiento de la calidad en el laboratorio, sobresaliendo la ausencia del control interno y la falta del uso de métodos estadísticos que pueden ayudar a medir, describir, analizar e interpretar, incluso con una cantidad relativamente limitada de datos, ayudando así a resolver e incluso prevenir los problemas y a promover la mejora continua.

Problema de Investigación:

¿Cómo mejorar el aseguramiento de la calidad en el Laboratorio Central de Ensayos Físico-Químicos del Petróleo y sus Derivados de la Unidad de Negocio Refinería de Cienfuegos?

Objetivo General:

Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos emitidos en el Laboratorio Central de Ensayos Físico-Químicos del Petróleo y sus Derivados de la Unidad de Negocio Refinería de Cienfuegos, a partir de los requisitos establecidos por las normas correspondientes, de manera que contribuya a elevar la competitividad y credibilidad ante sus clientes.

Para el cumplimiento de este objetivo es necesario llevar a cabo los siguientes

Objetivos Específicos:

Introducción

- 1- Diagnosticar al Laboratorio Central de Ensayos Físico-Químicos del Petróleo y sus Derivados mediante la verificación del cumplimiento de los requisitos de la NC ISO/IEC 17025:2006 y el análisis del Registro de no conformidades e Informes de Auditorías.
- 2- Evaluar el aseguramiento de la calidad del Laboratorio Central de Ensayos Físico-Químicos del Petróleo y sus derivados a partir del análisis de la inter-comparación de los ensayos de aptitud y la instrucción IT RF-GC-IT-16-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados emitidos en el Laboratorio”.
- 3- Proponer e implementar acciones que permitan la mejora del aseguramiento de la calidad en el laboratorio mencionado.

Justificación de la investigación

La justificación de la investigación está dada por los beneficios que aporta el aseguramiento de la calidad en el Laboratorio objeto de estudio, entre los que se encuentran la evaluación de la calidad de los resultados finales de los ensayos físico-químicos, verificación de los requisitos de la legislación vigente (NC ISO/IEC 17025:2006) y los indicados en catálogos de especificaciones (ASTM), obtención de resultados eficientes que aporten mayor credibilidad y competitividad a la empresa, además de poner a disposición un grupo de herramientas propias en la temática.

El trabajo quedó estructurado de la siguiente manera:

En el Capítulo I se desarrolla el marco teórico referencial que aborda la gestión de la calidad y su relación con el control de la calidad en los laboratorios de ensayos y calibración, teniendo como soporte la literatura científica que aborda la problemática desde el punto de vista teórico-práctico.

En el Capítulo II se caracteriza la Unidad de Negocio Refinería de Cienfuegos y su Laboratorio Químico. Se aplican las dos primeras etapas del Método General de Solución de Problemas, resultando de ello el diagnóstico y análisis de la gestión de la calidad en el laboratorio de la entidad, logrando la identificación de los principales problemas en la temática, así como las propuestas de posibles mejoras a los mismos.

En el Capítulo III se implementa la nueva instrucción RF-GC-IT-16-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados emitidos en el Laboratorio” propuesta en el capítulo anterior, obteniendo como resultado la evaluación de los métodos de ensayos, equipos y analistas, así como la propuesta de un programa de mejora.

Capítulo I



Capítulo I

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

En el presente capítulo se desarrolla el marco teórico referencial que aborda la gestión de la calidad y su relación con el aseguramiento de la calidad en los laboratorios de ensayos y calibración, teniendo como soporte la literatura que aborda la problemática desde el punto de vista teórico-práctico. En la figura 1.1 se muestra el hilo conductor de la investigación, relacionando los principales temas tratados.

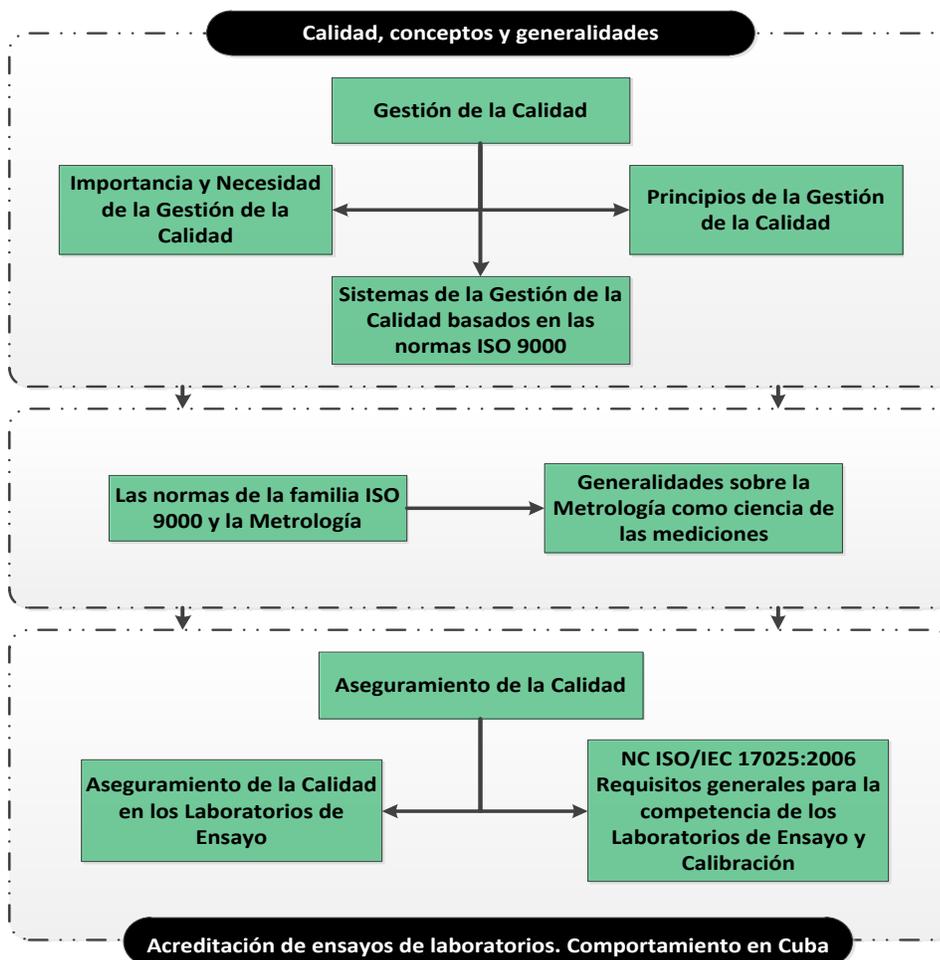


Figura 1.1: Hilo conductor de la investigación. Fuente: Elaboración propia.

1.1 Calidad, conceptos y generalidades

En la actualidad, los clientes demandan productos de calidad, y dado que existe una gran oferta, pueden elegir aquellos que más les satisfagan. Los fabricantes, ante la escasez de su demanda particular, buscan diferenciar sus productos de los de la competencia.

Capítulo I

La calidad ha sido abordada, a través del tiempo, por diferentes autores, quienes han analizado sus diferentes dimensiones. Entre los conceptos más representativos se encuentran los planteados por los maestros de la calidad en la búsqueda de su aplicación en cada organización.

J. M. Juran en la evolución de sus estudios realiza diferentes definiciones asociadas al término de calidad, así en 1974 plantea que: es la "aptitud para el uso o propósito". En 1993 al avanzar en sus análisis enuncia que se debe construir una organización que trabaje enfocada hacia la calidad, considerándola como un conjunto de características que satisfacen las necesidades de los clientes, lo cual consiste en no tener deficiencias. Finalmente determina que es la adecuación para el uso satisfaciendo las necesidades del cliente (Juran, 1993).

Mientras que Feigenbaum en 1971 plantea que la calidad es "la resultante de una combinación de características de ingeniería y de fabricación determinantes del grado de satisfacción que el producto proporcione al consumidor durante su uso", más tarde en 1997 plantea que es "un sistema eficaz para integrar los esfuerzos de mejora de la gestión de los distintos grupos de la organización, para proporcionar productos y servicios a niveles que permitan la satisfacción del cliente". En esta definición considera como clientes a los distintos colectivos interesados en las actividades de la empresa (Feigenbaum, 1971) y (Feigenbaum, 1997).

Crosby (1979) define como calidad "conformidad a los requerimientos", y añade que sólo puede ser medida por el costo de la no conformidad. Esta definición está limitada ya que depende de los requerimientos que se hayan considerado, si son de los clientes o de los productores, y en 1994 puntualiza que es "entregar a los clientes y a nuestros compañeros de trabajo productos y servicios sin defectos y hacerlo a tiempo". En este caso, considera dos tipos de clientes: internos y externos, e involucra en la definición su filosofía de producir con cero defectos (Crosby, 1979) y (Crosby, 1994).

Ishikawa en (1988) manifiesta que "calidad es aquella que cumple los requisitos de los consumidores" e incluye el costo entre éstos requisitos. La calidad empieza y termina por la capacitación, revela lo mejor de cada empleado, planteando a su vez que el control de la calidad que no muestra resultados no es control (Ishikawa, 1988).

Por su parte, Deming en 1989 la define como "un predecible grado de uniformidad, a bajo costo y útil para el mercado". Este concepto trata de cerrar las tolerancias de los procesos buscando una mayor uniformidad del proceso (Deming, 1989).

Capítulo I

La Norma NC ISO 9000:2015 plantea que la calidad: “es el grado en el que un conjunto de características inherentes de un objeto cumple con los requisitos”. Además añade dos notas, para aclarar que el término calidad puede utilizarse acompañado de adjetivos tales como: pobre, buena o excelente y contrapone “inherente” a “asignado”, significando que existe en algo, especialmente como una característica permanente. En este caso la calidad depende de los requisitos que se planteen por los productores y si es cierto que los mismos satisfacen las necesidades de los clientes.

Se considera a la calidad como una estrategia competitiva, cuando la administración toma como base de su planeación estratégica los requerimientos del cliente y la calidad que ofrecen los productos de la competencia; en otras palabras, se trata de planear las actividades de tal manera que el producto satisfaga los requerimientos, con una calidad superior a la que ofrece la competencia (Gutiérrez, 1996).

La NCISO 9001:2015, especifica que todos los requisitos de calidad deben estar orientados principalmente a dar confianza en los productos y servicios proporcionados por una organización y por lo tanto a aumentar la satisfacción del cliente.

La calidad está referida a un momento específico, lo que ayer fue considerado de alta calidad, hoy pudiera variar. Por lo que se torna de vital importancia que las organizaciones consideren la calidad como un factor estratégico que se debe trabajar con un enfoque proactivo hacia la mejora de su desempeño.

Calidad es traducir las necesidades futuras de los usuarios en características medibles, solo así un producto puede ser diseñado y fabricado para dar satisfacción a un precio que el cliente pagará; la calidad puede estar definida solamente en términos del agente (León, 2015).

A pesar de los diferentes puntos de vista que ofrecen los autores analizados sobre el término calidad, de una forma u otra coinciden que calidad es cumplir con los requerimientos o expectativas de los clientes tanto internos como externos, teniendo en cuenta diferentes enfoques.

A partir de lo antes expuesto la autora de la presente investigación considera que calidad es que un conjunto de características que posee un producto o servicio capaces de satisfacer las necesidades o requerimientos de los clientes, que se ofrecen a un costo bajo y en un tiempo determinado.

En el 2011 Romero Lau plantea que la mejora de la calidad no se genera de manera espontánea; por el contrario, es preciso establecer una estructura de actividades en la

Capítulo I

organización con el propósito de conseguir este objetivo. Este conjunto de actividades es lo que se denomina gestión de la calidad.

1.2 Gestión de la calidad

Moreno, Peris, y González (2001) plantean que la gestión de la calidad es el modo en que la dirección planifica, implanta programas, sistemas, y controla los resultados con el objetivo de conseguir calidad.

Mientras que Martín Gavilán (2008) la define como el conjunto de actividades coordinadas que se ponen en marcha con el fin de dirigir y controlar la calidad en una organización.

Según la norma ISO 9000:2015 la gestión de la calidad es un "conjunto de actividades coordinadas para dirigir y controlar una organización en lo relativo a la calidad. Generalmente incluye el establecimiento de la política y los objetivos de la calidad, así como la planificación, control, aseguramiento y mejora de la misma.

La gestión de la calidad se lleva a cabo mediante un sistema, es decir, utilizando un conjunto de elementos relacionados que actúan entre sí. Las empresas deben aportar los recursos necesarios para que la política de calidad sea viable y documentar el sistema en un manual de la calidad (Yacuzzi, 2016).

Estas definiciones coinciden en que la gestión de la calidad es un grupo de actividades para dirigir y controlar a la organización con el objetivo de lograrla, aunque es necesario aclarar que con las normas actuales ya no se hace obligatorio el uso de un manual para documentar dicha gestión, la autora de la presente investigación, se identifica con la definición dada por la norma ISO 9000: 2015 pues se hace mucho más evidente la necesidad de no solo planificar, asegurar y controlar su gestión, sino también de plantear mejoras a la misma que permita a la organización brindar un servicio o producto con mejor calidad satisfaciendo las necesidades de los clientes y proporcionando cierto grado de competitividad ante otras organizaciones.

1.2.1 Principios para la gestión la calidad

Los principios de gestión de la calidad son aquellos que toda organización ha de seguir para obtener los beneficios esperados. De nada sirve que una organización implante un sistema de gestión de la calidad que cumpla con los requerimientos detallados en las normas, si no aplica estos principios. Los mismos que aparecen recogidos y definidos en la norma ISO 9001:2015 se presentan a continuación.

Capítulo I

- **Enfoque al cliente:** “Las organizaciones dependen de sus clientes, y por lo tanto deben comprender las necesidades actuales y futuras de los clientes, satisfacer los requisitos de los clientes y esforzarse en exceder las expectativas de los clientes”.
- **Liderazgo:** “Los líderes establecen la unidad de propósito y la orientación de la organización. Ellos deben crear y mantener un ambiente interno en el cual el personal pueda llegar a involucrarse totalmente en el logro de los objetivos de la organización”.
- **Compromiso de las personas:** “El personal, a todos los niveles, es la esencia de una organización y su total compromiso posibilita que sus habilidades sean usadas para el beneficio de la organización”.
- **Enfoque a procesos:** “Un resultado deseado se alcanza más eficientemente cuando las actividades y los recursos relacionados se gestionan como un proceso”.
- **Mejora:** “La mejora continua del desempeño global de una organización debe ser un objetivo permanente de esta”.
- **Toma de decisiones basada en la evidencia:** “Las decisiones se basan en el análisis de los datos y la información”.
- **Gestión de las relaciones:** “La correcta gestión de las relaciones que la organización tiene para con la sociedad, los socios estratégicos y los proveedores contribuyen al éxito sostenido de la organización”.

Por tanto, es importante conocer y tener en cuenta los principios de gestión de la calidad para saber interpretar adecuadamente los requisitos a cumplir, ya que con una aplicación eficaz de los mismos, se obtiene el ansiado éxito sostenido en las organizaciones.

1.2.2 Importancia y necesidad de la gestión de la calidad

La globalización de los mercados y los mecanismos regionales de integración, plantean nuevos y fuertes desafíos competitivos a todas las organizaciones y están creando de forma permanente nuevas condiciones para competir. La clave para alcanzar estos nuevos niveles de competitividad radica en la modernización de la tecnología, formación del personal y desarrollo de nuevas formas de organización y gestión de los procesos productivos. El nuevo enfoque integral de la calidad brinda un sistema de gestión que asegura que las organizaciones satisfagan los requerimientos de los clientes, y a su vez hagan uso racional de los recursos, asegurando su máxima productividad. Así mismo permite desarrollar en la organización una

Capítulo I

fuerte ventaja competitiva como es la cultura del "mejoramiento continuo" con un impacto positivo en la satisfacción del cliente, del personal y un incremento de la productividad (Marín, 2015).

Xiaofen, Myszewski, y Antony (2013) aseguran que los métodos de calidad están siendo el pilar sobre el cual se apoya toda empresa para garantizar su futuro. Quién no esté en proceso de normalizar su empresa, implantar un sistema de calidad y obtener la certificación, no tiene futuro. Plantean además que se debe mejorar el nivel de gestión de calidad global guiada por el criterio de excelencia en el desempeño.

La importancia de este sistema documental radica principalmente en que se pasa de una cultura oral a una cultura escrita, en que se especifican con claridad los procedimientos de trabajo, las responsabilidades de cada área, los compromisos de calidad, las especificaciones técnicas que deben cubrir los productos o servicios, los métodos de verificación y prueba, así como los registros de atención y servicio que se brinda al cliente (Santiago, 2008).

La buena calidad es una cualidad que debe tener cualquier producto o servicio para obtener un mayor rendimiento en su funcionamiento y durabilidad, cumpliendo con normas y reglas necesarias para satisfacer las necesidades del cliente. La calidad dentro de una organización es un factor importante que genera satisfacción a sus clientes, empleados y accionistas, y provee herramientas prácticas para una gestión integral.

Con un buen sistema de gestión de la calidad implantado se reducen automáticamente los costos, ya que la organización tendrá menos reproceso. Como consecuencia de la reducción de costos, la productividad aumenta considerablemente y el precio del producto o servicio puede ser menor. Con una calidad superior a la de la competencia, un precio competitivo, productos innovadores y cada vez más perfeccionados, el mercado reconoce la marca, creando confiabilidad hacia los productos fabricados o servicios otorgados; lo que redundará en una presencia sobresaliente en el mercado con una fidelidad por parte de los consumidores. Al mejorar la calidad se pueden proporcionar más empleos, que a su vez demuestra un crecimiento en la organización y genera mayores utilidades. La gestión de la calidad suministra la vía necesaria para fomentar las relaciones en toda la organización y hace posible el desarrollo eficiente de la garantía de calidad (León, 2015).

La autora de la actual investigación considera que la gestión de la calidad origina ventajas como un buen posicionamiento en el mercado con productos que satisfacen a los clientes y que son capaces de competir con aquellos ofertados por la competencia; permite ser eficaces, eficientes

Capítulo I

y efectivos para con los clientes. Además la gestión de la calidad favorece la productividad, la eficacia y la imagen de los productos/servicios suministrados, actúa como un factor de motivación, integración y satisfacción para los trabajadores.

En la actualidad es necesario cumplir con los estándares de calidad para competir en un mercado cada vez más exigente; para esto se debe alcanzar la mejora continua, la satisfacción de los clientes y la estandarización y control de los procesos. Una excelente manera es implementar un sistema de gestión de la calidad basado en la norma ISO 9000 (León, 2015).

1.2.3 Sistemas de gestión de la calidad basados en las normas ISO 9000

Con el fin de estandarizar los sistemas de gestión de la calidad de distintas empresas y sectores, y con algunos antecedentes en la industria nuclear, militar y de automática, en 1987 se publican las Normas ISO 9000, un conjunto de normas editadas y revisadas periódicamente por la Organización Internacional de Normalización (ISO) sobre el aseguramiento de la calidad de los procesos. De este modo, se consolida a nivel internacional el marco normativo de la gestión y control de la calidad. La aprobación de estas normas internacionales para la gestión de la calidad está dada por el desarrollo que ha ido alcanzando la comprensión de la calidad.

Desde su publicación del año 2000, las normas ISO 9000 han ido más allá del aseguramiento de la calidad para adoptar el enfoque de la gestión de la calidad. Basadas en desarrollar la efectividad y eficiencia del negocio, y en alcanzar el liderazgo en el mercado, esta perspectiva destaca en la importancia de elementos como: liderazgo, satisfacción de las necesidades del cliente, implicación del personal, mejora continua de los procesos, contribución de los proveedores y el control del desenvolvimiento. Estas normas aportan las reglas básicas para desarrollar un sistema de calidad. Son aceptadas en todo el mundo como un lenguaje común que garantiza la calidad de todo aquello que una organización ofrece.

Los conceptos de la figura 1.2 abarcan lo relacionado con la gestión de la calidad, pues esta se logra a partir del diseño e implementación en la organización de un sistema de gestión, que establezca la política y los objetivos de la calidad, y que cumpla con estos (Guerra y Meizoso, 2012).

Capítulo I

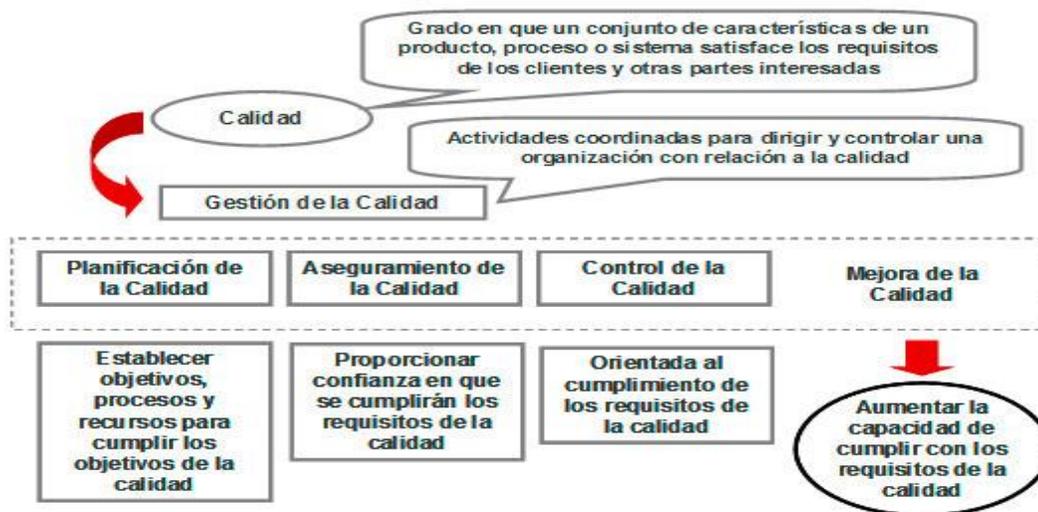


Figura 1.2: Conceptos de Gestión de la Calidad. Fuente: Guerra y Meizoso, 2012.

La quinta edición de la norma ISO 9001, publicada en el 2015, facilita la integración de los sistemas de gestión. La figura 1.3 representa la estructura de esta norma con el ciclo PHVA (Planificar-Hacer-Verificar-Actuar).

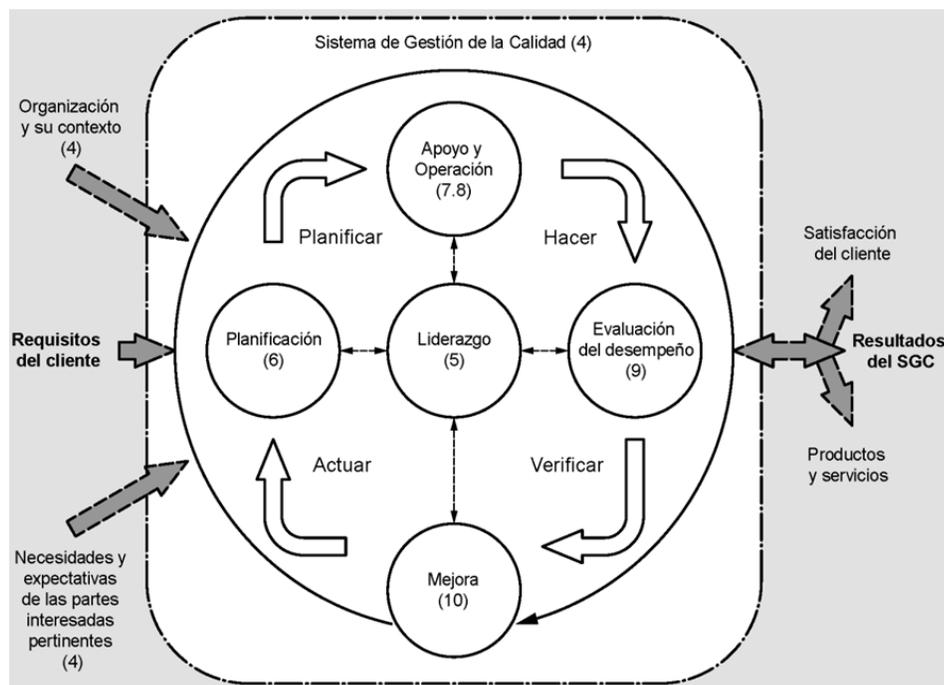


Figura 1.3: Representación de la estructura de la NC ISO 9001:2015 con el ciclo PHVA. Fuente: NC ISO 9001:2015

La ISO 9001 es una norma internacional que se aplica a los sistemas de gestión de calidad (SGC) y que se centra en todos los elementos de administración de calidad con los que una

Capítulo I

empresa debe contar para tener un sistema efectivo que le permita administrar y mejorar la calidad de sus productos o servicios. El objetivo de esta ISO es llegar a un consenso con respecto a las soluciones que cumplan con las exigencias comerciales y sociales (tanto para los clientes como para los usuarios) (León, 2015).

El uso de esta norma trae consigo ventajas como:

- La satisfacción del cliente a través de la entrega de productos que cumplan con los requisitos establecidos.
- Reducción de costes mediante la mejora continua en los procesos y la consiguiente eficacia operativa.
- Mejora en las relaciones entre las partes interesadas incluyendo el personal, clientes y proveedores.
- Conformidad legal a través de la comprensión de cómo afecta el impacto de los requisitos legales y reglamentarios en la organización y sus clientes.
- Mejora en la gestión de los riesgos a través de una mayor consistencia y trazabilidad de los productos y servicios.
- Credenciales de negocio demostrables a través de la comprobación independiente frente a las normas reconocidas.
- Posibilidad de obtener más negocios en particular cuando las especificaciones de adquisición requieren de certificación como condición para el suministro.

La calidad de un producto, independientemente del sector en que este se genere, ha de ser tal que garantice la satisfacción de las expectativas del cliente o consumidor y que además le brinde protección. Está implícita en ella, como garantes, la normalización y la metrología, cada una asegurando el rol que le corresponde para materializar que el producto o servicio además de cumplir con lo antes expresado, se corresponda con lo que es concebido en su diseño (Reyes, 2013).

La Norma ISO 9001 ofrece herramientas de gestión que permiten definir las políticas empresariales y los objetivos de calidad de las empresas, monitorear y medir el desempeño de sus procesos y características de los productos y fomentar la mejora continua dentro de la organización. Esta se ha convertido en un modelo para el aseguramiento de la calidad en el desarrollo, el diseño, servicio, producción e instalación de un producto o servicio de cualquier empresa o sector.

Capítulo I

Se considera que, debido a la amplia gama y elevadas exigencias planteadas por las normas de la familia ISO 9000 y a su obligada implementación por las empresas, motivadas por los requerimientos de los mercados en esta época y las barreras técnicas impuestas, uno de los sistemas más y mejor documentados que existen actualmente en Cuba es el sistema de gestión de la calidad, por tanto es conveniente, tomarlo como base para insertar sobre él, otros sistemas de gestión como es el sistema de gestión de las mediciones (Cambra, 2014) y (Martínez, 2014).

Lo antes mencionado es posible debido a la existencia de una infraestructura nacional de calidad, (ver figura 1.4), basándose en la normalización, metrología y la acreditación.

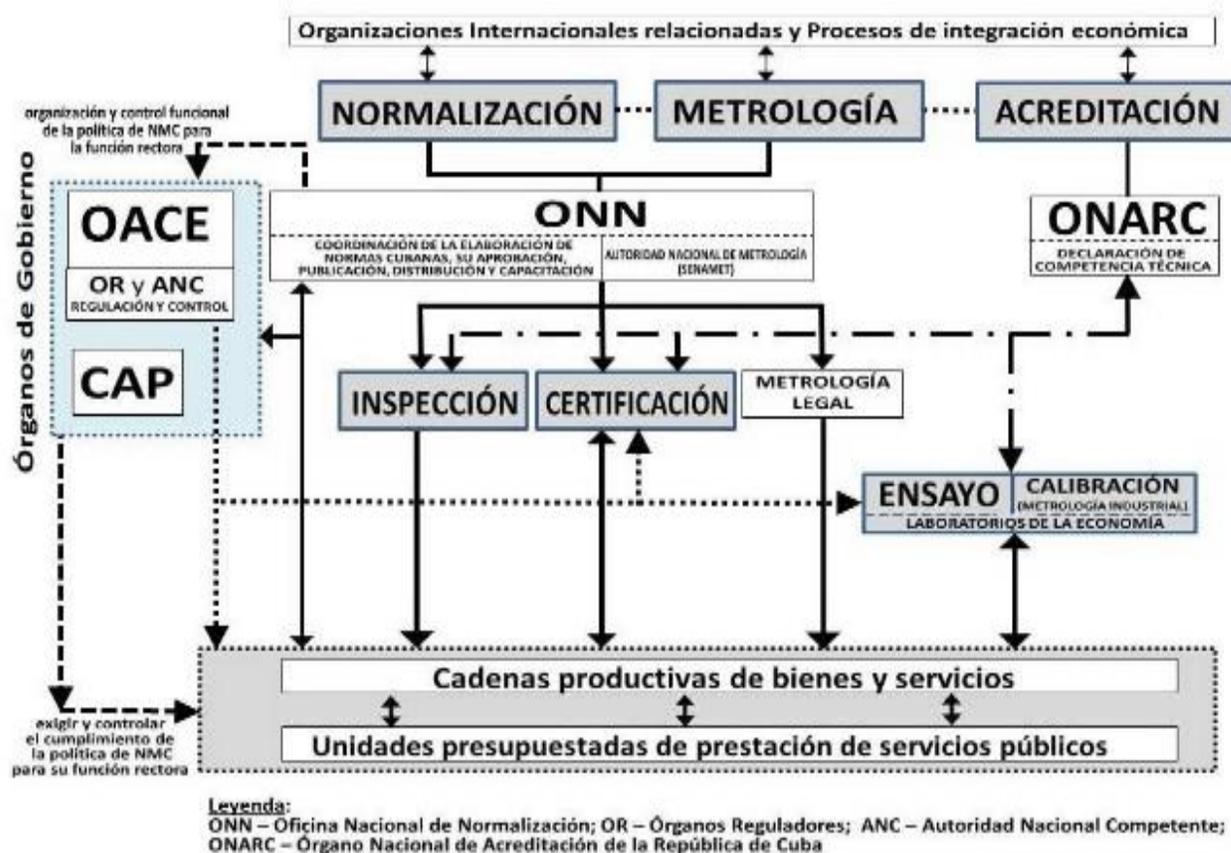


Figura 1.4. Infraestructura Nacional de Calidad de Cuba. Fuente: (Fernández, 2014).

Bernard Larquier, Metrólogo y Presidente del 16º Congreso Internacional de Metrología celebrado en octubre de 2013 en París, comentó: “Las medidas tienen un papel esencial en cualquier sistema de calidad. Es importante reconocer su importancia a la hora de tomar decisiones, gestionar riesgos, indicar el funcionamiento, cumplir con los requisitos y mejorar el control de calidad” (European Association of National Metrology Institutes, 2013).

Capítulo I

La autora de la presente investigación coincide con el criterio dado por la European Association of National Metrology Institutes (2013), planteando que las organizaciones que desarrollan sistemas de gestión de la calidad frecuentemente se enfrentan a la necesidad de profundizar sus conocimientos relacionados con la metrología. La investigación metroológica no es sólo un factor esencial para garantizar la calidad de la producción, además contribuye a un mayor desarrollo en áreas como la salud, la seguridad y la energía. La metrología es verdaderamente esencial para asegurar la calidad en la normalización.

1.3 Las normas de la familia ISO 9000 y la metrología

Castañeda Cano y González Rey (2007) reconocen que para los países con economías avanzadas la ingeniería, la tecnología, la normalización, la metrología, la evaluación de la conformidad, la certificación de productos y de sistemas de calidad, son instrumentos de política al desarrollo de la industria y el comercio.

En la familia ISO 9000 se exige el desarrollo de un adecuado aseguramiento metroológico, así, en los modelos ISO 9001; 9002 y 9003 se establecen los requisitos que deben cumplirse para los equipos de inspección, medición y ensayo.

Para Reyes Ponce (2014) la metrología está unida a la calidad puesto que “para lograr calidad es necesario controlar y para controlar es imprescindible medir, y medir bien, por lo que se puede afirmar que no hay calidad sin control y no hay control sin mediciones de calidad. Pero la calidad de los productos y servicios, así como su mejoramiento continuo, solo son posibles si en los correspondientes procesos se cuenta con los equipos de medición que posean la exactitud requerida, y resulten trazables a los patrones internacionales y nacionales reconocidos”. Es importante que haya gestión de la calidad en las mediciones, de esta forma se garantiza que las mismas se realicen con las condiciones necesarias que permitan lograr su confiabilidad.

De esta forma, las normas de la familia ISO 9000 brindan los elementos técnico-organizativos necesarios para lograr un adecuado aseguramiento metroológico en cualquier organización.

En el control de los procesos, las mediciones deben considerarse como un proceso en sí mismas. La ISO 10012:2007 “Sistemas de gestión de las mediciones. Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición” establece un conjunto de requisitos generales para documentar el sistema de confirmación metroológica. Los métodos existentes para el control de las mediciones se basan en el monitoreo y el análisis regular de los datos de las mismas, utilizándose gráficos de control y patrones para su comprobación.

Capítulo I

El Sistema de Confirmación Metrológica, descrito en la ISO 10012, está destinado a asegurar que las mediciones (ejecutadas usando un equipo de medición que esté dentro de su intervalo de confirmación) son suficientemente exactas para el propósito. El control de las mediciones, como proceso, reduce las posibilidades de las fuentes que originen fallas al azar, daño o mal uso.

Los recursos involucrados en un proceso de medición incluyen equipo de medición, procedimientos de medición y operador. Las características del desempeño requerido para el uso propuesto del proceso de medición deben ser identificadas, por ejemplo, por la incertidumbre en uso, estabilidad, rango, resolución, repetibilidad, reproducibilidad y nivel de habilidad del operador. Es necesario implementar un sistema para el control del proceso de medición, que sea adecuado dentro de los límites de incertidumbre requeridos, garantizando los parámetros de calidad exigidos por normas y referencias internacionales.

1.3.1 Generalidades sobre la metrología como ciencia de las mediciones

Es conocido el papel de las mediciones en cualquier proceso productivo o de servicios, en el comercio interior y exterior, en la protección del consumidor, en la defensa, en el control de inventarios y en la toma de decisiones trascendentales para la vida económica y social del país. De aquí la importancia de garantizar la exactitud de los instrumentos y los sistemas de medición, y sobre todo, de que los resultados de las mediciones, expresados en las unidades de medida del Sistema Internacional de Unidades, sean confiables, seguros, exactos y comparables (Reyes y Hernández, 2014).

Llamosa, Milton y Villareal (2011) exponen que dicha ciencia es la encargada de investigar, experimentar y establecer los patrones de referencia primarios en el ámbito internacional; de mantener los patrones nacionales de los diferentes países. De manera que, mediante un proceso denominado trazabilidad, el último instrumento utilizado en el ámbito industrial está referido al patrón internacional.

Oramas Pérez (2014) expresa que la metrología tiene como meta ideal obtener un 100% de exactitud, aunque en la práctica esto sea casi imposible de alcanzar. Sin embargo, toda la actividad de la ciencia metrológica gira alrededor de ese ideal, de esa meta, estudiando, estableciendo y suministrando procedimientos, herramientas y mecanismos que nos ayudan a alcanzar esa máxima exactitud.

Según el Centro Español de Metrología (CEM) (2016) la metrología es un vector de competitividad en las sociedades tecnológicamente avanzadas, y debido a ello, desarrollar y

Capítulo I

mejorar la capacidad de medición de un país es esencial para potenciar y apoyar los procesos de innovación tecnológica y desarrollo industrial como elemento diferenciador de economías emergentes.

La capacidad de medición define los límites de posibilidades de desarrollo industrial. El factor diferencial de las economías desarrolladas reside en su capacidad en innovar y comercializar nuevos productos, necesitando infraestructuras metrológicas y de calidad bien establecida y desarrollada. La ciencia, la tecnología, la industria, el comercio, la protección del medioambiente y también la salud y calidad de vida (bienestar) de los ciudadanos, dependen de medidas exactas, reproducibles, consistentes y aceptadas internacionalmente, y es por ello, que la demanda en metrología crece de forma constante.

Reyes Ponce (2014) expresa que las mediciones son importantes para:

- Garantizar la optimización y calidad de los procesos tecnológicos y sus principales fuentes de información sobre la eficiencia de los mismos.
- Constituyen la base sobre la cual se fundamentan todas las transacciones comerciales.
- Desempeñan un papel decisivo en la salud y protección del medio ambiente.
- Coadyuvan a la obtención de las evidencias científicas válidas para la credibilidad de los resultados de la investigación científica.

Para Llamosa, Milton y Villareal (2011) el papel de la metrología se hace realmente relevante cuando el proceso de medición es vital en algún tipo de transacción comercial, en aplicaciones militares, en el campo de la salud, en la producción de medicinas o de alimentos; en la realización de pruebas para construcciones de ingeniería civil, de diagnósticos para descubrir la causa de algún problema eléctrico, de trabajos destinados al alcance del uso racional de la energía; en el monitoreo rutinario de los sistemas electromecánicos, mecánicos y electrónicos, en la verificación de límites de contaminantes del ambiente o valores de niveles de radiación, en el monitoreo permanente de las diversas magnitudes físicas que intervienen en los procesos de producción, y muy especialmente, en la realización de pruebas de calidad. Sin la metrología, es imposible verificar la calidad de los productos o de los procesos, definida en la normativa internacional. Dicho de otra manera, la metrología y la normalización son vitales para el aseguramiento de la calidad.

Capítulo I

Por otra parte, para realizar las mediciones se utilizan los métodos de medición, que se puede definir como la secuencia lógica de operaciones generalmente descritas, usada en la ejecución de las mediciones de acuerdo con un principio dado (Reyes, Hernández y Ruíz, 2009).

Para realizar la medición además se necesita contar con un instrumento de medición, que no es más que un software, patrón de medida, material de referencia o aparato auxiliar, o una combinación de estos para ser usado en hacer mediciones (NC ISO 10012:2007). Los instrumentos de medición se fabrican de acuerdo a las características de la magnitud física que se vaya a medir, entre las cuales están: masa, tiempo, frecuencia, temperatura, longitud, resistencia eléctrica, concentración de cantidad de sustancia, entre otras.

No existe la medición perfecta, toda medición contiene errores que pueden ser motivados por diferentes causas entre las que se encuentran: la persona que realiza la medición, el método, instrumento, condiciones ambientales. El error de medición se define como el resultado de la diferencia entre una medición y el valor de una medición de referencia (NC OIML V2:2012).

Reyes, Hernández y Ruíz (2009) en su libro “Metrología para la Vida” expresan que aún en las mejores condiciones, si el profesional no ha adquirido una formación integral que le permita incorporar el conocimiento metrológico en el desarrollo de su gestión, este no garantizará la calidad de su trabajo, y los procesos no van a satisfacer los requisitos de los clientes y usuarios, y trae consigo, pérdidas de recursos de todo tipo, que en determinadas situaciones puede ser irreversible.

El creciente uso de los sistemas de gestión ha producido un aumento de la necesidad de asegurar que los laboratorios que forman parte de organizaciones mayores o que ofrecen otros servicios, puedan funcionar de acuerdo con un sistema de gestión de la calidad que se considera que cumple con la Norma ISO 9001 así como la NC ISO/IEC 17025. Por ello, se incorporan todos aquellos requisitos de la Norma ISO 9001 que son pertinentes al alcance de los servicios de ensayo y de calibración cubiertos por el sistema de gestión del laboratorio en la NC ISO/IEC 17025.

A diferencia de la ISO 9001 la norma ISO 17025 requiere de un mayor grado de competencia técnica. Dentro de los requisitos que establece la ISO 17025 y que la diferencian de la ISO 9001 se encuentran (Rodríguez, 2008):

- Requerimientos más prescriptivos
- Factores que promueven independencia en la medida
- Designación de personal técnico y de gerencia competente en temas de calidad

Capítulo I

- Aspectos de confidencia y protección de propiedad intelectual
- Requisitos con mayor alcance específico para evaluar, identificar y definir metodologías para asegurar consistencia de la calibración.
- Requisitos de ambiente y origen físico en donde se realiza la medida y la calibración
- Medida y trazabilidad a patrones de calibración reconocidos (internacionalmente) y extender a medida, pruebas y ensayos según sea apropiado
- Metodología consistente para pruebas, ensayos y calibración.

La NC ISO/IEC 17025:2015 presenta como uno de los requisitos a cumplir para que los laboratorios puedan demostrar su competencia técnica, el aseguramiento de la calidad, tratándose este vínculo en los apartados siguientes.

1.4 Aseguramiento de la Calidad

Según la NC 376:2004 “Terminología sobre Laboratorios Clínicos y Diagnosticadores” el aseguramiento de la calidad es la parte de la gestión de calidad orientada a proporcionar confianza en que se cumplirán los requisitos de calidad.

En la NC ASTM D 6792:2011 “Industria del petróleo-Práctica estandarizada para Sistemas de Calidad en Laboratorios de Ensayos de productos del Petróleo y Lubricantes” se define como un sistema de actividades cuyo propósito es proveer al productor y al usuario de un producto, medición, o servicio que cumpla con los estándares definidos de calidad con un nivel de confianza establecido.

El aseguramiento de la calidad, para ser efectivo, requiere una evaluación continua de los factores que afectan a la calidad y auditorías periódicas. Dentro de la organización el aseguramiento de la calidad sirve como herramienta de gestión. En situaciones contractuales se utiliza también para establecer la confianza en el suministrador.

Las revisiones son una de las actividades más importantes del aseguramiento de la calidad, debido a que permiten eliminar defectos. La implantación de un sistema de aseguramiento de la calidad aporta ventajas en tres frentes diferentes:

- Respecto al producto: proporciona una mayor seguridad y fiabilidad, y permite incurrir en menores costes debido a los esfuerzos que el sistema dedica a la detección preventiva de faltas.

Capítulo I

- Respecto a la gestión: permite realizar mejor planificación al conocer exactamente los puntos fuertes y débiles de la empresa así como establecer mejor relación entre prestaciones del producto y costes.
- Respecto al comprador: en las etapas previas al contrato, da mayor confianza en la elección de un contratista mediante la evolución de su sistema de aseguramiento de la calidad. Durante el contrato, da mayor confianza de que las especificaciones serán cumplidas.

Existe un marcado interés en la estandarización de los sistemas de aseguramiento de calidad en los laboratorios, puesto que la aceptación y credibilidad de sus resultados depende de la identificación de las fuentes de variabilidad, de su control y de la documentación que así lo demuestre.

1.4.1 Aseguramiento de la calidad en los laboratorios de ensayos

El laboratorio de análisis ofrece a sus clientes un servicio que se traduce en información sobre la identidad química y la composición de los materiales analizados. Para ser útil al cliente esta información debe:

- Ser precisa y exacta.
- Ser entregada dentro de los tiempos requeridos por el cliente para tomar sus decisiones.
- Satisfacer las necesidades del cliente.

El laboratorio debe estar en condiciones de poder demostrar a sus clientes y a todos aquellos que lo requieran (organismo gubernamentales, casas matrices) que sus resultados responden a criterios de calidad determinados.

Para conocer y mantener la calidad de sus procesos es necesario poner en práctica un conjunto de técnicas y procedimientos para orientar, supervisar y controlar todas las etapas hasta la obtención de un producto de la calidad deseada.

El objetivo de un sistema de control de la calidad es tener una estimación realista del error real del sistema analítico utilizado. Todo laboratorio explícita o implícitamente desarrolla procedimientos que permitan (Fundación NEXUS, 2012):

- Minimizar los errores e ineficiencias.
- Identificar los elementos causantes de los errores.
- Eliminar las causas de los errores y mejorar los procesos.

Capítulo I

- Demostrar que se ha cumplido con los requisitos.

Se trata de procedimientos que hacen al control de la calidad y que son útiles dentro del laboratorio. Cuando el laboratorio debe demostrar a sus clientes que realiza dichos procedimientos necesita contar con un sistema de aseguramiento de la calidad.

Según Rodríguez y Blanco (2001), la finalidad de un laboratorio es producir datos relevantes y confiables para la toma de decisiones. Estos deben ser obtenidos con técnicas analíticas confiables, precisas y adecuadas para su fin. Se ha demostrado en múltiples estudios entre laboratorios, que utilizando una misma metodología analítica y personal experimentado, analizando una misma muestra, obtienen resultados con una amplia variabilidad. Para atender esta realidad, se ha emitido una serie de reglamentos que buscan imponer condiciones normalizadas de operación, criterios generales concernientes al funcionamiento de los laboratorios de ensayo, en los que se establecen los requisitos de un sistema de aseguramiento de la calidad analítica en un laboratorio de calibración o ensayos.

El aseguramiento de la calidad analítica forma parte imprescindible de la administración de laboratorios, que busca demostrar y evaluar de manera clara, objetiva y documentada la validez de los procedimientos utilizados por ellos para generar datos confiables, mediante la participación de un tercero. El aseguramiento de la calidad admite la existencia de tres sistemas como son:

- Sistema de control de calidad de las mediciones.
- Sistema de evaluación de la calidad.
- Sistema de documentación que proporcione evidencia objetiva de su existencia.

Si alguno de estos componentes falla se compromete la validez de los resultados analíticos.

La posibilidad de mejorar la calidad analítica de los laboratorios está ligada al aumento de la actividad de control y a la incorporación del instrumental automatizado. El adiestramiento en la preparación del material de control y su utilización posterior puede constituir la base inicial para establecer sistemas permanentes de evaluación de la calidad, que junto con la educación continua del personal y la disponibilidad del instrumental automatizado permita alcanzar el objetivo de calidad óptimo en los laboratorios (Escalona, 2006).

Las directrices de un sistema de aseguramiento de calidad consisten básicamente en seguir las buenas prácticas de laboratorio. Estas pueden resumirse en la iniciativa desarrollada en el Reino Unido para promoverlas, denominada Mediciones Analíticas Válidas (Valid Analytical

Capítulo I

Measurements), basada en seis principios generales, aplicables a cualquier laboratorio. El cumplimiento de estos principios garantiza las buenas prácticas y son acordes con cualquier esquema que se utilice para evaluar la eficacia y eficiencia técnica del sistema de aseguramiento de calidad de un laboratorio. Sargent en 1997 define estos seis principios generales:

- Las mediciones analíticas deben hacerse para satisfacer un requisito acordado.
- Las mediciones analíticas deben hacerse utilizando métodos y equipo que han sido probados para asegurar que son adecuados para el propósito buscado.
- El personal que realiza las mediciones debe ser calificado y competente para realizar la tarea.
- Debe haber una evaluación rutinaria independiente del desempeño del laboratorio.
- Las mediciones realizadas en un lugar deben ser consistentes con aquellas realizadas en otra parte.
- Las organizaciones que realizan mediciones analíticas deben tener procedimientos bien definidos de control y aseguramiento de calidad.

El laboratorio debe asegurar la calidad de los resultados, de una manera planeada y revisada, y debe considerar el uso de esquemas internos de control de calidad, la participación en esquemas de comparación entre laboratorios, el uso regular de materiales de referencia certificados y de materiales de referencia secundarios, réplicas usando métodos distintos o el mismo método, repetición de análisis, o correlación de diferentes características de un mismo espécimen. Para que haya un sistema de aseguramiento de calidad válido en un laboratorio, no basta con los procedimientos escritos, el equipo y los reactivos, los métodos validados, el personal capacitado y el manual de calidad completo; el éxito del mismo depende de que haya una participación de todos los integrantes del laboratorio, desde la alta gerencia hasta el último de los empleados. No se deben ver los requisitos del sistema como un nuevo obstáculo para hacer las cosas, sino como un instrumento para que el personal y los dirigentes del laboratorio puedan proporcionar sus resultados con la confianza de que los mismos se obtienen siguiendo los lineamientos del método científico (Rodríguez y Blanco, 2001).

El laboratorio debe estar en condiciones de informar para cada resultado el rango en el cual se pueden asegurar el error de medición y para ello calibra sus instrumentos, capacita a su personal, usa reactivos adecuados y materiales de referencia o patrones. Si un laboratorio

Capítulo I

generara sus datos solamente para uso interno, un buen sistema de control de la calidad sería suficiente para lograr sus objetivos. Pero el laboratorio analítico interactúa con clientes que tienen sus propias exigencias por lo que debe demostrar no solamente que sus procedimientos analíticos son adecuados sino que todas las operaciones (desde la toma de muestra hasta la entrega de los resultados) cumplen con los criterios de calidad. (Fundación NEXUS, 2012)

Por lo anteriormente planteado la autora de la actual investigación considera que el aseguramiento de la calidad se refiere al conjunto de acciones planificadas sistemáticamente, necesarias para poder garantizar a los clientes que los resultados satisfacen sus requisitos de calidad establecidos, incluyendo todas las actividades que desarrolla el laboratorio con el fin de planear, organizar, dirigir y controlar la calidad de sus sistemas analíticos.

1.4.2 NC ISO IEC 17025:2006 Requisitos generales para la competencia de los Laboratorios de ensayo y de calibración

Para lograr el aseguramiento de la calidad en los laboratorios de ensayos, se recomienda el uso de normas internacionales. La norma ISO 17025 cubre a todos los laboratorios que realicen pruebas, incluyendo el muestreo, como parte de la certificación e inspección de productos. Muchos factores determinan la fiabilidad y exactitud de las pruebas realizadas por un laboratorio. Estos incluyen contribuciones de: factores humanos, condiciones ambientales y de las instalaciones, métodos de prueba y su validación, el equipo, trazabilidad de las mediciones, muestreo y manejo de los especímenes de prueba. El laboratorio debe elaborar instrucciones detalladas para la recolección de los especímenes, para minimizar los factores pre-analíticos que puedan causar malas interpretaciones de los resultados analíticos (Rodríguez Benavides y Blanco Sáenz, 2001).

La norma ISO/IEC 17025 surge como una guía genérica de referencia para aquellos laboratorios que realizan actividades de ensayo o calibración y que pretenden demostrar:

- Que tienen un sistema de gestión de la calidad eficaz y en mejora continua, que les permiten administrar y utilizar la documentación del laboratorio, tanto de gestión como técnica.
- Que son técnicamente competentes, demostrando la competencia técnica del personal, instalaciones y condiciones ambientales adecuadas, métodos validados, equipos controlados y patrones confiables con trazabilidad a las Unidades del Sistema Internacional.

Capítulo I

Está dividida en requisitos de gestión y requisitos técnicos, en donde la parte de gestión corresponde a los requisitos para la certificación del sistema de calidad, mientras que la parte técnica describe los requisitos para el personal, instalaciones, equipos, procedimientos, garantía de calidad e informes.

Por otra parte esta norma incluye la mayoría de los requerimientos contenidos dentro de la norma ISO 9001, pero a diferencia de ésta, su enfoque es específico en competencia técnica para verificación y calibración. Dentro de esta norma hay requerimientos de trazabilidad de las medidas y conocimiento de la incertidumbre de dicha medida, para la estructura y organización de actividades de laboratorio, para la calificación y competencia del personal e identificación del personal clave, existe además un esquema de aprobación, para la utilización del equipo de medida, prueba y calibración para realizar finalmente un informe de resultados.

Según la Fundación Nexus (2012), la ISO/IEC 17025 cubre los ensayos y las calibraciones que se realizan utilizando métodos normalizados, no normalizados o desarrollados por el propio laboratorio y es aplicable a todo tipo de laboratorio independientemente de su tamaño o de la extensión del alcance de sus actividades de ensayo y calibración. Incluyen requisitos de:

- Gestión (organización del sistema de gestión, control de los documentos, revisión de los pedidos, ofertas y contratos, subcontratación de ensayos y de calibraciones, compra de servicios y suministros, servicio al cliente, quejas, control de trabajos de ensayos de calibraciones no conformes, mejoras, acciones correctiva y preventiva, control de los registros, auditoría interna y revisiones por la dirección).
- Técnicos (competencia del personal, instalaciones y condiciones ambientales, métodos de ensayo y calibración y su validación, equipos, trazabilidad de las mediciones, muestreo, manipulación de los ítems de ensayo o de calibración, aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y de calibración, informe de resultados).

Los laboratorios de ensayo que cumplen con los requisitos de esta norma actúan bajo un sistema de calidad para sus actividades de ensayo bajo los principios de la ISO 9001.

1.5 Acreditación de ensayos de laboratorios. Comportamiento en Cuba

Muchos países cuentan con una o varias organizaciones responsables de la acreditación de sus laboratorios nacionales. La mayoría de los organismos de acreditación han adoptado la ISO/IEC 17025 como base para la acreditación de los laboratorios de ensayo y calibración. Esto ha ayudado a los países a emplear un enfoque uniforme para determinar la competencia de los laboratorios. Esto también ha motivado a los laboratorios a adoptar, en la medida de lo posible,

Capítulo I

ensayos y prácticas de mediciones internacionalmente aceptados. Este enfoque uniforme permite establecer acuerdos, basados en la evaluación mutua y en la aceptación de los sistemas de acreditación de laboratorios de cada país. Estos acuerdos internacionales llamados Acuerdos de Reconocimiento Mutuo (MRA's) son cruciales para permitir que los resultados de los ensayos sean aceptados entre países (International Laboratory Accreditation Cooperation, 2016).

Para la ejecución de las pruebas de ensayo se toma como base las normas ASTM (American Society for Testing Materials), reconocidas internacionalmente. Los laboratorios de ensayo de productos del petróleo juegan un papel fundamental en la gestión de calidad del producto y en la satisfacción del cliente, por lo que es esencial para un laboratorio proporcionar resultados confiables.

Los productos combustibles se comercializan a partir de especificaciones técnicas, por lo que los clientes requieren evidencias objetivas de que los mismos cumplen con dichas especificaciones. Estas evidencias tienen, por lo general, la forma de datos de ensayo producidos por laboratorios competentes.

La International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) es la autoridad máxima a nivel internacional sobre acreditación de laboratorios, con una membresía que incluye organismos de acreditación y organizaciones afiliadas en todo el mundo. Se ocupa del desarrollo de prácticas y procedimientos de acreditación de laboratorios, la promoción de la acreditación como una herramienta para facilitar el comercio, la asistencia para sistemas de acreditación en desarrollo y el reconocimiento de laboratorios de ensayo y calibración competentes en todo el mundo. ILAC coopera activamente con otras organizaciones internacionales relevantes en la obtención de estos objetivos.

La red internacional de miembros de la ILAC la constituyen 151 organizaciones de 120 países. Actualmente hay más de 52.000 laboratorios y aproximadamente 8.000 organismos de inspección acreditados por los signatarios de la MRA de ILAC.

En Cuba, para evaluar la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, se utiliza la norma NC ISO/IEC 17025:2006 "Requisitos generales para la competencia técnica de los laboratorios de ensayo y calibración", que contiene tanto requisitos de la norma NC ISO 9001 relativos a la gestión, así como los requisitos técnicos (sección 5) que tienen que cumplir los laboratorios para demostrar competencia técnica.

Capítulo I

En el caso particular de los laboratorios de ensayo de productos de petróleo y lubricantes, la norma ASTM D 6792-13 cubre los requisitos para establecer y mantener un sistema de gestión con alcance a los procesos claves de estos laboratorios.

En 1998 se crea el Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba (ONARC), operando en correspondencia con la norma internacional NC-ISO/IEC 17011:2004. Este evalúa a los órganos de inspección según la NC-ISO/IEC 17020:2012 y a los laboratorios de ensayo y calibración según la NC-ISO/IEC 17025:2006. Actualmente es miembro pleno de la Cooperación Interamericana de Acreditación (IAAC) y de la Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios (ILAC). Cuenta con 76 laboratorios de ensayo y calibración acreditados a partir del año 2012 con vigencia hasta el 2020 (ver **Anexo 1**).

En la provincia de Cienfuegos hasta junio del 2016, están acreditados los siguientes laboratorios (Silva, 2016):

- Laboratorio de Ensayos Ambientales perteneciente al Centro de Estudios Ambientales, con 29 ensayos.
- Laboratorio de Mecánica de Suelos de la Empresa de Investigaciones Aplicadas de la Construcción (ENIA).
- Laboratorio de Ensayos de Tecno-azúcar, con cuatro ensayos.
- Laboratorio de Calibración de Contadores de Energía Eléctrica perteneciente a la Empresa Eléctrica con dos ensayos.
- Laboratorio Central de la Refinería de Petróleo con cinco.

Entre las proyecciones de la Unidad Territorial de Normalización en Cienfuegos para el año 2017 quedan aprobadas:

- Potenciar la formación y capacitación de los recursos humanos.
- Mantener la acreditación del laboratorio de Metrología.
- Trabajar con un mayor desempeño en todos los procesos.
- Elevar el rigor en la realización de las inspecciones y supervisiones.

En el gráfico 1.1 se muestra la cantidad de laboratorios que cuentan con ensayos acreditados por el ONAR, por provincias.

Capítulo I

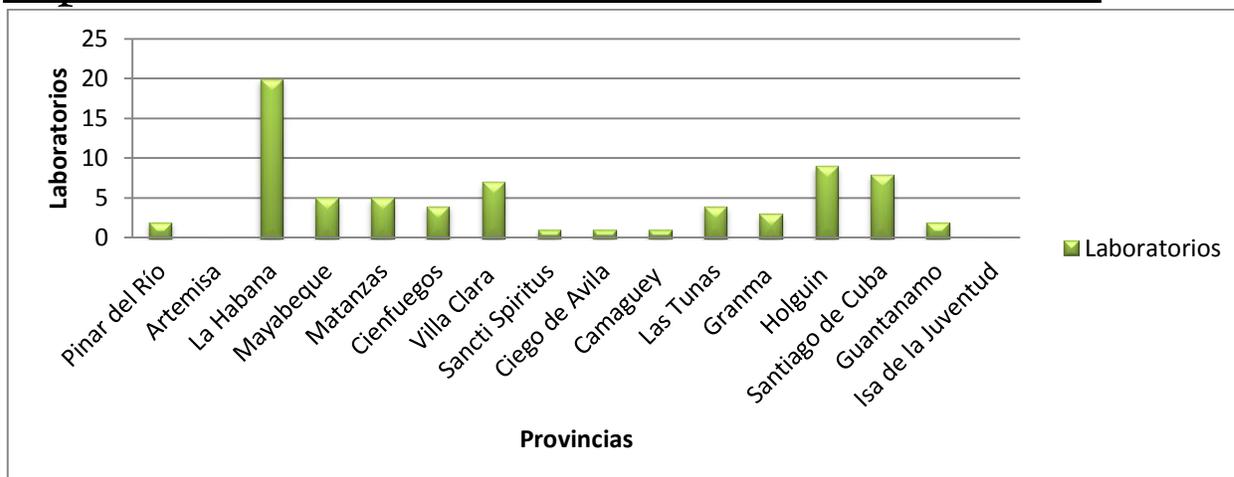


Grafico 1.1: Laboratorios con ensayos acreditados por provincias. Fuente: Elaboración propia.

Conclusiones parciales del capítulo

- 1- La gestión de la calidad constituye un conjunto de actividades coordinadas para dirigir y controlar la organización en cuanto a calidad se refiere, incluye el establecimiento de una política de calidad y los objetivos de la misma, así como la planificación, control, aseguramiento y mejora de la calidad.
- 2- El aseguramiento de la calidad es la base para garantizar la competencia técnica de los laboratorios de ensayo y calibración, a partir de lo establecido en la NC ISO 17025:2006, regulando esta actividad en el país el Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba.
- 3- La acreditación de los ensayos de laboratorio, siguiendo las pautas de las NC ISO 17025:2006, permite la identificación de los mismos con un documento reconocido, de aplicación creciente y generalizada a nivel internacional. Como resultado se obtiene una mayor credibilidad ante los clientes y competencia técnica entre laboratorios.

Capítulo II



Capítulo II

CAPÍTULO II: CARACTERIZACIÓN DE LA ORGANIZACIÓN Y DIAGNÓSTICO DE LA SITUACIÓN ACTUAL

En el presente capítulo se realiza la caracterización de la Unidad de Negocio Refinería de Cienfuegos y su Laboratorio de ensayos. Se aplican las primeras etapas del Método General de Solución de Problemas (definición, análisis del problema, selección y diseño de la solución), resultando de ello el diagnóstico y análisis de la gestión de la calidad de los resultados emitidos por los ensayos en el laboratorio de la entidad, logrando la identificación de los principales problemas en la temática, así como las propuestas de posibles mejoras a los mismos.

2.1 Caracterización de la entidad objeto de estudio

La Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos” se encuentra ubicada en la finca Carolina, al norte de la bahía de Cienfuegos entre los ríos Salado y Damují, ocupando sus instalaciones 320 ha. Es una de las grandes inversiones que se inician en la década del 80, comenzando su etapa de proyección y movimiento de tierra en el período comprendido entre 1977 y 1983, su construcción y montaje se enmarca entre 1983 y 1990.

En el verano de 1990 comienzan los trabajos de ajustes y puesta en marcha del complejo mínimo de arrancada. En enero de 1991 se realizan las primeras pruebas con carga, obteniéndose las primeras producciones. La puesta en marcha de estas plantas es realizada por personal de la refinería, sin la necesidad de asesoramiento extranjero.

La refinería es declarada por la Comisión Nacional del Sistema de Dirección de la Economía como empresa, el 22 de mayo de 1992, mediante la Resolución 690/1992.

La empresa a partir de la paralización de las plantas para la refinación, comienza una etapa de negociaciones sucesivas con diversas firmas extranjeras para la obtención del capital y los mercados necesarios para su arrancada, pero estas no resultan. Paralelamente se comienza a aprovechar sus facilidades tecnológicas como un centro de transbordo para la prestación de los siguientes servicios:

- Consignación de combustibles
- Almacenamiento de productos
- Operaciones de manipulación a entidades de la Unión del Combustible

Capítulo II

En 1995 es necesario paralizar la planta de procesos de refinación y utilizar solo la capacidad instalada para la recepción, almacenamiento y entrega de productos derivados del petróleo, que era necesario almacenar y distribuir en toda la región central de Cuba.

No es hasta el 10 de abril del 2006 que se crea la empresa mixta PDV CUPET, S.A. entre las compañías petroleras PDVSA de Venezuela y CUPET de Cuba, con el objetivo de reactivar la Refinería de Petróleo de Cienfuegos y en este sentido comercializar los productos resultantes de la refinación tanto en Cuba como en el extranjero. Actualmente la Refinería de Cienfuegos pertenece a la corporación CUVENPETROL, siendo una Unidad de Negocio.

La gerencia general de la Unidad de Negocio perteneciente a CUVENPETROL se encuentra compuesta por las siguientes gerencias:

- **Gerencia de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente (SHA):** Dirige, asesora y fiscaliza el cumplimiento de lo establecido en la legislación vigente; en los documentos rectores; las disposiciones de los organismos superiores en materia de medio ambiente, seguridad del trabajo y ocupacional, prevención y extinción de incendios, asesoría y auditoría técnica y el uso racional de los recursos.
- **Gerencia de Contabilidad:** Organiza y procesa las operaciones contables de la empresa, y asesora a la alta dirección manteniéndolos informados de la situación de los principales indicadores técnico-económicos; así como el control de los pagos y anticipos.
- **Gerencia de Finanzas:** Está integrada por el grupo de tesorería y el de financiación, organiza e informa la disponibilidad económica de la empresa.
- **Gerencia de Refinación:** Está compuesta por la Dirección Técnica, Dirección de Control de la Producción, Dirección de Operaciones, Dirección de Movimiento de Crudo y Productos (MCP) y Dirección de Mantenimiento. Organiza y dirige la ejecución y control de las operaciones relacionadas con la refinación de petróleo, las facilidades auxiliares al proceso y el tratamiento de los residuales que se obtienen como resultado del mismo; así como las disposiciones de los organismos superiores en materia de tecnología, asesoría y auditoría técnica, uso racional de los recursos, proyectos y control técnico. Además garantiza las operaciones de recepción, almacenaje y entrega de los combustibles en las plantas e instalaciones de la refinería con máxima seguridad, eficiencia, calidad y mínimo costo.

Capítulo II

- **Gerencia de Automática, Informática y Telecomunicaciones (AIT):** Garantiza el funcionamiento de la instrumentación, a través del sistema de control distribuido, logrando la continuidad del proceso productivo, así como mantener un adecuado desarrollo de la actividad de informática y las telecomunicaciones en la empresa, asegurando la ejecución de las funciones de sus clientes. Se divide en dos grupos: Informática Telecomunicaciones (operan toda la red informática y las señales de los equipos de comunicación) e Instrumentación (monitorea, controla y sustituye todos los sistemas de control automático de la refinería).
- **Gerencia de Capital Humano:** Garantiza la aplicación, asesora y supervisa la política de cuadros y capacitación, organización del trabajo y los salarios, inducción del personal y atención al hombre, previstos en la legislación vigente, de conjunto con la empresa empleadora, y de conformidad con lo establecido por los organismos rectores, la estrategia del Ministerio de Energía y Minas, el sistema CUPET y la empresa Mixta; observando y fiscalizando las relaciones existentes entre la empresa mixta y la empresa empleadora, a través del contrato de suministro de la fuerza de trabajo y planificar, mantener y desarrollar los recursos del personal en la consecución de los objetivos estratégicos planteados en cada lugar.
- **Gerencia de Calidad:** Participa en la determinación de la estrategia de la empresa y en la definición de sus objetivos y tareas principales. Se encarga de la documentación de los procesos que se ejecutan en la entidad y de la realización de los ensayos de laboratorio asegurando la calidad de los productos.
- **Gerencia de Inversiones:** Planifica y controla a partir de seguimientos continuos todas las ejecuciones de proyectos desarrollados en la entidad.
- **Gerencia de Seguridad y Protección:** Asegura la vigilancia y la protección de los bienes de la empresa; así como un estricto control de la seguridad informática.
- **Gerencia de Compras:** Realiza las compras que se requieren; el almacenamiento y la conservación de los recursos adquiridos.
- **Gerencia Comercial:** Asegura el proceso de entrega a las áreas de la empresa, es la encargada del aseguramiento técnico y material a los procesos, para ello cuenta con varios especialistas en gestión comercial.

Capítulo II

- **Gerencia de Servicios:** Provee un servicio de mantenimiento de alta calidad, con efectividad y eficiencia para maximizar la confiabilidad operacional, la seguridad y la rentabilidad del negocio de refinación, alineados y articulados con los planes sociales para beneficio de la comunidad, a través del uso y aplicación de procesos, mejores prácticas, equipos, sistemas y tecnologías que agregan valor a la gestión, con recursos humanos comprometidos con los intereses de la empresa y la nación.
- **Gerencia de Proyecto Cienfuegos:** Administra los contratos y asesora todas las áreas de trabajo de la empresa.
- **Gerencia de Proyecto Gas Natural Licuado (GNL):** Es la encargada de la realización y el almacenaje del gas licuado.

La estructura jerárquica de las gerencias que la conforman se define claramente en el organigrama de la empresa que se muestra en el **Anexo No.2**.

En la actualidad la Refinería de Petróleo cuenta con un total de 954 trabajadores, divididos en las categorías de obrero, técnico, administrativo, servicio y cuadro, cuyos porcentajes se muestran en la figura 2.1.

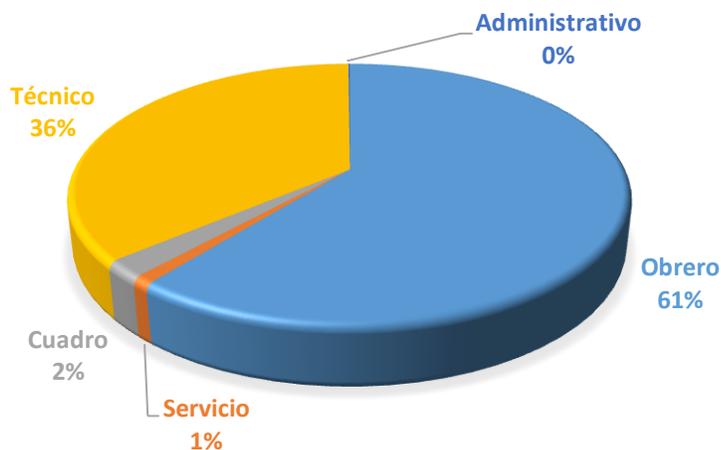


Figura 2.1: Representación de las categorías ocupacionales en la Unidad de Negocio Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos”. Fuente: Elaboración propia.

La misión, visión, así como su objeto social y valores se exponen a continuación:

Misión

Operar de forma segura y competitiva un sistema de refinación y suministro de derivados de petróleo y gas, para el mercado nacional e internacional, con un capital humano comprometido

Capítulo II

y competente, alta responsabilidad social y ambiental, contribuyendo al desarrollo de los países del ALBA.

Visión

Ser una compañía de clase mundial en el campo de la refinación de hidrocarburos y el suministro de gas, reconocida por su alto compromiso ambiental y su contribución al desarrollo sustentable de nuestros pueblos.

Sus principales proveedores y clientes son:

- **Proveedores internos:** Gerencia General, Dirección de Tecnología, Servicios Técnicos, Mantenimiento, Sector Energético (Calderas y la Subestación eléctrica).
- **Proveedores externos:** Petróleos de Venezuela S.A. (PDVSA), Empresa de Preparación y Suministro de Fuerza de Trabajo (PETROEMPLO), Empresa de Servicios al Petróleo (EMSERPET), Refinería de Petróleo “Nico López”, Empresa de productos químicos “Sagua la Grande”, Comercializadora de Sal/División Matanzas, Refinería de petróleo “Puerto La Cruz”, Empresa de Mantenimiento del Petróleo (EMPET).
- **Clientes Internos:** Planta de Tratamiento de Residuales (PTR), Laboratorio, Producción de Diesel.
- **Clientes externos:** Petróleos de Venezuela (PDVSA).

Sistemas de gestión

Existe un Sistema de Gestión de la Calidad diseñado sobre la base de la NC ISO 9001:2008, certificado por la Oficina Nacional de Normalización y *Lloyd's Register*, que tiene identificado seis procesos principales, de acuerdo al mapa de procesos que aparece en el **Anexo No.3**. Actualmente dicho sistema se encuentra en transición de la NC ISO 9001:2008 a la NC ISO 9001:2015.

Bajo la responsabilidad del Gerente de Calidad se encuentran los procesos estratégicos M1 cuyo objetivo radica en planificar, organizar, comunicar, exigir y chequear el cumplimiento de los objetivos, planes y programas de la empresa y el M6 que tiene como objetivo evaluar la satisfacción del cliente; realizar los ensayos de laboratorio cumpliendo con los requisitos establecidos y realizar las auditorías internas cumpliendo con el Plan Anual de Aseguramiento (P.A.A);supervisar el cumplimiento de los requisitos de Seguridad y Medio Ambiente y; determinar y aplicar oportunamente acciones correctivas y de mejora. También son responsabilidad del Gerente de Calidad el proceso de apoyo M15 que tiene como objetivo

Capítulo II

gestionar la información documentada. El Gerente de Comercial es el responsable del proceso clave M5.1 donde se planifica la producción, se programan y controlan los procesos operacionales, gestionando las comunicaciones asociadas a éstos, se realizan los balances de combustible y controlan los inventarios y se comercializan los productos combustibles.

Es responsabilidad del Director de MCP los procesos claves M5.2 y M5.4, estos tienen como objetivos recepcionar y despachar productos por el muelle; realizar los cálculos volumétricos y gestionar la documentación de las recepciones y entregas de buques; recepcionar, almacenar y manipular en tierra los productos combustibles, incluida la entrega de éstos por Cargaderos y por Oleoducto. Bajo la responsabilidad del Gerente de Refinación se encuentra el proceso clave M5.3 donde se refina crudo y obtienen productos combustibles para su comercialización; genera y suministra vapor (servicio auxiliar); suministra energía eléctrica (servicio auxiliar); prepara y suministra reactivos (servicio auxiliar); suministrar aire (servicio auxiliar); suministrar agua: de enfriamiento, agua contra-incendio y agua técnica (servicio auxiliar).

Los procesos de apoyo M2, M3, M4, M11, M12, M14 y M16 están bajo la responsabilidad del Gerente de Capital Humano, Gerente de Compras, Director de Mantenimiento, Gerente del SHA, Gerente de Contabilidad, Gerente de Inversiones y Gerente de Seguridad y Protección respectivamente. Además los procesos M7, M10 y M18 son responsabilidad del Director Técnico; los M8, M9 del Gerente de AIT y los M13 y M17 Gerente de Servicios.

EL proceso M6 está integrado por los subprocesos M6.1, M6.2, M6.3, M6.4, M6.5, M6.6 y M6.7, siendo el subproceso M6.2 “seguimiento y medición del producto” donde se inserta el Laboratorio, quien juega un papel fundamental en el desarrollo de la empresa, pues tiene como función comprobar si las regulaciones en las unidades de producción son correctas y asegurar con el mayor rigor científico y técnico la calidad durante la elaboración del producto y su terminación, emitiendo resultados fundamentales en la toma de decisiones respecto a la calidad del producto que se ofrece y que pueden detonar pérdidas para la empresa.

2.1.1 Caracterización del Laboratorio de ensayos (Laboratorio Central)

El Laboratorio está reconocido jurídicamente desde el año 1992 donde se realizaban los ensayos de recepción, control y final de los productos de petróleo que se comercializaban, con el objetivo de comprobar los parámetros especificados para cada uno de ellos.

Desde el año 1996 posee un Certificado de Homologación para los ensayos que se le realizan a los productos Diesel, Kerosina y Gas Licuado y en 1999 alcanza esta condición para Diesel Marino y Petróleo Combustible, siendo otorgado por el Registro Cubano de Buques. En el año

Capítulo II

2014 el laboratorio obtiene la certificación del Sistema de Gestión de la Calidad y la acreditación de 3 ensayos otorgada por el ONARC para luego ampliar su alcance a otros 2 ensayos en el año 2015, siendo un total de 5 ensayos.

Actualmente dicho laboratorio, pertenece a la “Refinería de Cienfuegos” y subordinado a la Gerencia de Calidad. Posee los equipos, instrumentos y facilidades que se corresponden con las más modernas técnicas analíticas del Petróleo utilizadas internacionalmente, presta sus servicios para la realización de 125 ensayos sobre el petróleo y sus derivados, productos de insumo como el nitrógeno, aguas para calderas de vapor y las aguas de residuales para el control del vertimiento a la bahía. El personal encargado de ejecutar los ensayos asciende a 33 personas, capacitadas y entrenadas. En el **Anexo No.4** se muestra el organigrama del Laboratorio.

Presenta clientes internos que envían las muestras al laboratorio y se retroalimentan de los resultados de los ensayos para tomar decisiones. Dichos clientes son:

- Despacho central
- Plantas de procesos
- Movimiento de Crudo y Producto (MCP)
- Sector Energético
- Gas Licuado del Petróleo (GLP)
- Servicios Portuarios
- Planta de Tratamiento de Residuales (PTR)
- Ingeniería de Procesos (Dirección Técnica)
- Grupo Control de la Calidad

En el **Anexo No.5** se muestra la ficha del proceso de gestión de la calidad del Laboratorio Central y en el **Anexo No. 6** el diagrama SIPOC del mismo. En el **Anexo No. 7** se conforma el diagrama de tortuga (M6.2).

El Laboratorio desarrolla su sistema de gestión de la calidad en las esferas técnico y administrativas según la NC ISO/IEC 17025:2006 “Requisitos generales para la competencia de los Laboratorios de ensayo y calibración”. Actualmente, el laboratorio, cuenta con tres años para realizar el tránsito de la NC ISO/IEC 17025:2006 a la norma del 2015.

Capítulo II

Para demostrar su competencia técnica y ganar credibilidad ante sus clientes, el laboratorio debe cumplir con cada uno de los requisitos planteados en la NC ISO/IEC 17025 y de esta forma mantener la acreditación de sus ensayos y su certificación por el ONARC. Para ello, cada año, se llevan a cabo auditorías tanto internas como externas donde se puede o no detectar no conformidades.

Para la realización de la presente investigación se efectúa una revisión a las auditorías realizadas durante el período 2013-2016 donde se detectan un total de 16 no conformidades, centrándose en:

- Registros incompletos o desactualizados que no permiten evidenciar el cumplimiento de los requisitos de la norma.
- Existencia de actividades, como la revisión de cálculos y transferencia de datos, que no se realizan, demostrando falta de sistematicidad y seguimiento de los procesos.
- Deficiencias en el control de los procesos a partir del incumplimiento del Gráfico de Control Analítico.
- Incongruencias entre ensayos y entre horarios de muestreo y entrada de la muestra al laboratorio.

Estas no conformidades afectan el logro de buenos resultados, poniendo en riesgo su credibilidad y la de la empresa ante los clientes.

En el período 2015-2016 el Laboratorio es evaluado por el ONARC con el objetivo de ampliar su acreditación a otros dos ensayos. El ONARC además de aplicar un cuestionario donde se recoge información sobre el laboratorio realiza una inspección utilizando una lista de chequeo basada en la NC ISO/IEC 17025:2006, obteniendo un total de cinco nuevas no conformidades a las que se le da solución y el 9 de marzo del propio año es aprobado el otorgamiento de la ampliación de la acreditación al Laboratorio.

A pesar de dar solución a las no conformidades presentadas en las auditorías y en las inspecciones realizadas por el ONARC, el Laboratorio continúa presentando fallas en sus resultados, por tanto, es necesario realizar un diagnóstico, así como evaluar y analizar las causas que están provocando las no conformidades para proponer una solución viable e implementarla, para de esta forma mejorar el proceso de seguimiento y medición del producto en el Laboratorio, auxiliándose de la Metodología General de Solución de Problemas para el Ingeniero Industrial.

Capítulo II

2.2 Metodología General de Solución de Problemas para el Ingeniero Industrial

En el desarrollo de la investigación se utiliza la metodología general para la solución de problemas, cuyas etapas se muestran a continuación (Marsán, 2011).

Definición del problema

El propósito de esta fase es la de maximizar la posibilidad de aislar y definir satisfactoriamente el problema sin restricciones, lo más amplio posible. Para ello se propone la utilización de las técnicas y herramientas siguientes:

- Mapa de procesos.
- Listas de chequeo.
- Cuestionarios.
- Priorización de causas.
- Análisis estadísticos.
- Observación directa.
- Revisión de documentos.
- Métodos de expertos

Los criterios a utilizar para la selección de los miembros del equipo de trabajo son:

- Años de experiencia en el cargo.
- Vinculación a la actividad lo más directamente posible.
- Capacidad para trabajar en equipo.
- Conocimiento del tema a tratar.

Se recomienda utilizar la metodología de Cortés e Iglesias (2005) para el cálculo del coeficiente de competencia, tiene como objetivo asegurar que los expertos que se consulten puedan aportar criterios significativos. Se seleccionan aquellos que tengan un coeficiente de competencia entre medio y alto. Dicho método se muestra en el **Anexo No.8**.

Análisis del problema

Esta etapa consiste en hacer una lista detallada de las características del problema, incluyendo las restricciones. Se diferencia de la etapa anterior en el grado de detalle y reconocimiento de las restricciones.

Capítulo II

Búsqueda de soluciones

Idear y desarrollar la mayor cantidad de soluciones posibles, para esto debe tenerse en cuenta las restricciones.

Evaluación de alternativas

En esta etapa se deben evaluar las alternativas de solución propuestas, es decir, predecir cuantitativamente el comportamiento de cada una de ellas con respecto a cada uno de los criterios considerados.

Especificación de la solución preferida

Esta etapa implica una delineación de los atributos y de las características de comportamiento del diseño seleccionado, siendo el propósito fundamental comunicar la solución al personal involucrado.

A continuación se procede a la aplicación de la Metodología General para la Solución de Problemas en el proceso de seguimiento y medición del producto, correspondiente al Laboratorio Central.

2.3 Aplicación de la Metodología General de Solución de Problemas para el Ingeniero Industrial

A continuación se aplican las etapas: definición, análisis del problema, selección y diseño de la solución de la metodología, explicada en el apartado anterior.

2.3.1 Definición y Análisis del Problema

- **Definición del problema**

En la actual investigación se realiza la revisión de documentos con el objetivo de detectar aquellos problemas que están afectando el buen funcionamiento del Laboratorio Central.

La participación de los laboratorios en los Ensayos de Aptitud es la vía fundamental del ONARC en el proceso de evaluación de la conformidad para verificar el desempeño de los Laboratorios, que permite establecer la competencia técnica de los mismos para la realización de ensayos y/o calibraciones en los alcances evaluados/solicitados para mantener o conceder la acreditación. Es responsabilidad de los laboratorios el cumplimiento de los requisitos de las normas NC ISO/IEC 17025:2006 y NC ISO/IEC 17043:2011, los establecidos en la documentación aprobada por el ONARC para la acreditación y los documentos rectores de la ILAC e IACC a los efectos.

Capítulo II

Cada año el Laboratorio participa en los ensayos de aptitud o ensayos de intercomparación efectuados por el CEINPET (Centro de Investigaciones del Petróleo), donde desde hace tres años hasta la fecha se han obtenido resultados no satisfactorios, ejemplo de ello es que en el 2016 el laboratorio participa en dos rondas de ensayos de aptitud con el objetivo de demostrar su desempeño técnico y por consiguiente su competencia. En la Primera Ronda, realizada entre marzo y mayo del 2016, participa en ensayos para Diésel, Gasolina y Turbo; y en la Segunda Ronda, realizada entre julio y septiembre del mismo año, en Crudo y Fuel. Como resumen de las rondas de intercomparación se obtienen resultados como:

- Diésel para un 100% de participación en los ensayos se obtuvo un 91.7% de efectividad y un 8.3% de ensayos cuestionables, además se detecta que no se trabajó bajo las condiciones de reproducibilidad del método.
- Gasolina para un 100% de participación en los ensayos se obtuvo un 88.9% de efectividad y un 22.2% de ensayos cuestionables, además se detecta que en algunos ensayos como Determinación de azufre, Temperatura de congelación y Determinación de Azufre Mercaptanono se trabajó bajo las condiciones de reproducibilidad del método.
- Turbo para un 100% de participación en los ensayos se obtuvo un 88.9% de efectividad y un 22.2% de ensayos cuestionables, y se detecta que en algunos ensayos como Determinación de azufre, Temperatura de congelación y Determinación de Azufre Mercaptano no se trabajó bajo las condiciones de reproducibilidad del método.
- Crudo para un 75% de participación en los ensayos se obtuvo un 66.67% de efectividad, además se detecta que en algunos ensayos como Determinación de Azufre Total no se trabajó bajo las condiciones de reproducibilidad del método.
- Fuel Oíl para un 100% de participación en los ensayos se obtuvo un 83.3% de efectividad y un 16.7% de ensayos cuestionables, y se detecta que en algunos ensayos como Determinación de Azufre Total no se trabajó bajo las condiciones de reproducibilidad del método.

Dado que en los ensayos realizados a las muestras de los diferentes productos, el laboratorio presenta problemas en sus resultados demostrando además que no trabajan bajo las condiciones de reproducibilidad, se decide realizar una revisión a la Instrucción RF-GC-IT-16-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados emitidos en el Laboratorio”,

Capítulo II

instrucción que tiene como objetivo establecer los métodos que se utilizan en el laboratorio para asegurar la calidad de los resultados emitidos en los diferentes ensayos que se realizan y la evaluación del trabajo del técnico.

Los métodos establecidos en la instrucción son:

- Ensayos sobre materiales de referencia, patrones o muestras de control
- Reensayos de muestras de rutina
- Ensayos de aptitud
- Evaluación de la precisión de los métodos de ensayos.

Se contrasta cada uno de los aspectos explicados en la instrucción con los planteados por las normas NC ISO/IEC 17025:2006 y NC ASTM D 6299:2012 “Practica estándar para la aplicación del aseguramiento estadístico de la calidad y técnicas de gráficos de control para evaluar el desempeño del sistema analítico de medición”, esta última es una práctica estándar para la aplicación del aseguramiento estadístico de la calidad y técnicas de gráficos de control para evaluar el desempeño del sistema analítico de medición. Se detectan diferencias como:

En cuanto a los ensayos sobre materiales de referencia, patrones o muestras de control, la instrucción establece que se realiza con el fin de comprobar el funcionamiento del equipo y como parte del control interno a los analistas. Según esta instrucción, los pasos a seguir se establecen en la RF-GC-IT-16-08 “Instrucción para el mantenimiento y control de los equipos del Laboratorio Químico”, donde al realizar un análisis de la misma, arroja como resultado que en su alcance permite un control sobre los equipos pero no contempla un control interno sobre los analistas.

En lo referente a los reensayos de muestras de rutina, en la instrucción se establece que el Instructor de Calidad retiene una porción de una de las muestras de rutina analizadas por un turno de trabajo y la entrega como muestra de control al propio turno o a otro para que sea analizada. En ambos casos se deben cumplir que, según corresponda, la diferencia entre los resultados obtenidos en el ensayo de las muestras que se comparan debe ser menor o igual que la repetibilidad (re) o reproducibilidad (Re) establecidas para el método de ensayo en cuestión o la calculada por el estudio de precisión. Los resultados obtenidos se reflejan en el Registro de Control Interno RRF-GC-IT-16-01-01 que se encuentra en formato Digital y es llevado por el Especialista de Calidad; siempre que se cumpla con las condiciones de repetibilidad o reproducibilidad, según sea el caso, se considera que los resultados son

Capítulo II

confiables y la calificación de la ejecución del ensayo es “bien” (B), en caso contrario la calificación es “mal” (M) y el Inspector de Calidad revisa junto con el técnico si el ensayo fue realizado según lo establecido por el método, los cálculos efectuados, equipos utilizados y se realiza un control sobre la muestra repitiéndose el ensayo por otro técnico o por el mismo para determinar cuál es el resultado correcto, si el de la muestra de rutina o el de la muestra de control; de ser incorrecto el resultado de la muestra de rutina, se toman muestras aleatorias anteriores para comprobar los resultados restantes, se revoca el informe de ensayo y se confecciona una carta para el cliente que es enviada por vía electrónica.

En la página web queda registrada la evidencia de los cambios realizados al informe de ensayo archivado; esta no conformidad se escribe en el reporte de no conformidades RRF-GG/P-02-09-01, tal como establece el RF-GG/P- 02-09 “Gestión de No conformidades, acciones correctivas y preventivas”. Si el resultado de cualquiera de las muestras es incorrecto, se realiza un análisis de las causas que motivaron este resultado y la no conformidad se anota en el reporte de no conformidades RRF-GG/P-02-09-01, determinándose la acción a seguir.

Si se determina que el error es del técnico, se aumenta el control interno sobre el mismo, se toman muestras aleatorias anteriores y se chequean y se le da una capacitación adicional en el método de ensayo en cuestión. Si el error cometido se determina que fue debido a la utilización de un equipo que no permite resultados confiables, entonces es necesario tomar muestras aleatorias anteriores y chequearlas.

En el apartado 6 “Materiales de Referencia” de la NC-ASTM D 6299:2012 se indica que para utilizar un material como muestra de control de calidad, este debe ser estable y homogéneo, además debe cumplir con especificaciones establecidas en la norma para las muestras de control, a lo que en la instrucción no se hace referencia, además para que los resultados de los ensayos de las muestras puedan ser comparados con la repetibilidad establecida, el ensayo debe de haber sido realizado por la misma persona, el mismo equipo, bajo las mismas condiciones y al menos 20 veces.

En cuanto a los ensayos de aptitud en la instrucción RF-GC-IT-16-01 del laboratorio se plantea que participa anualmente en los ensayos de aptitud operados por un Proveedor Reconocido o por un Coordinador; que los resultados obtenidos son analizados por la dirección del laboratorio, y cuando se obtenga una evaluación no satisfactoria en algún ensayo se trata como una no conformidad inscribiéndose en el Registro de No Conformidades RRF-GG-P-02-09-01 el cual aparece en el Sistema Informático habilitado para estos fines donde se toman las acciones correctivas y/o preventivas según corresponda dándole seguimiento a su cumplimiento.

Capítulo II

Según la NC ASTM D 6299:2012 “la participación en programas interlaboratorio conducidos regularmente donde las muestras de producción típicas son ensayadas por múltiples sistemas de medición, usando un protocolo de ensayo especificado (ASTM), proporciona un recurso costo-efectivo para evaluar la exactitud del sistema con relación al desempeño promedio de la industria; tales ensayos de aptitud pueden ser usados en lugar de ensayos de patrones de chequeo para sistemas donde la oportunidad del chequeo de la exactitud no es crítica; el ensayo de aptitud puede ser usado como un suplemento al monitoreo de la exactitud mediante el ensayo de patrón de chequeo; los participantes realizan gráficos de control con las desviaciones señaladas respecto a los valores de consenso (Promedios interlaboratorios) para evidenciar si sus procesos de medición no son sesgados en relación al promedio de la industria” y según el apartado 6.2.2.1 de dicha ASTM, “Para que una muestra interlaboratorio sea usada como un patrón de chequeo, la desviación estándar de la ronda del programa interlaboratorio no será estadísticamente mayor que la desviación estándar de la reproducibilidad del método de ensayo”. El Laboratorio Central participa en ensayos de inter-comparación solamente 2 veces en el año y tarda mucho en recibir los resultados, los valores obtenidos no pueden ser utilizados para comprobar el control de la calidad de los resultados, solo pueden ser empleados para evaluar la exactitud del sistema del laboratorio con relación al desempeño promedio de la industria.

Para la evaluación de la precisión de los métodos de ensayo, la instrucción RF-GC-IT-16-01 revela que se realiza teniendo en cuenta lo establecido en el Procedimiento 01B del ININ de México (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares), determinándose las desviaciones típicas de repetibilidad y reproducibilidad, estas son comparadas con las establecidas en los métodos de ensayos, en caso de que las estimadas sean significativamente mayor que las normalizadas se toman las acciones correctivas necesarias para que se aseguren resultados precisos”. El Procedimiento 01B del ININ “Precisión y veracidad interlaboratorio de un método de medición o ensayo. Criterio de validación” tiene como objetivo comparar la desviación típica de la repetibilidad estimada con la desviación típica del método normalizado y determinar si hay diferencias significativas entre ellas; en el caso que no se conozca la precisión del método tener un estimado de la repetibilidad y reproducibilidad con la finalidad de mantener el control interno del método de ensayo; en el caso que se utilice una muestra de referencia certificada, a partir de la cual se tomen las muestras idénticas para el experimento, determinar la presencia o ausencia de sesgo interlaboratorio; la validación de un método de ensayo de acuerdo a los criterios de validación y conocer la incertidumbre del método de ensayo. En el Laboratorio

Capítulo II

Central no existen evidencias que demuestren la realización de lo establecido para la evaluación de la precisión de los métodos de ensayo.

En ninguno de los métodos establecidos en la instrucción RF-GC-IT-16-01 del Laboratorio Central se establece el uso de los gráficos de control para tener un registro de rutina de resultados, una evaluación inmediata del estado “en control estadístico” y el estatus del sistema generado por los datos.

De dicha comparación se puede concluir que la Instrucción RF-GC-IT-16-01 del laboratorio es deficiente, obteniéndose problemas como:

- En la instrucción no se contempla el control interno de la calidad sobre los analistas.
- En la instrucción no se establece correctamente la comparación de los resultados dados por los reensayos de las muestras de rutina con la repetibilidad establecida por los métodos de ensayos.
- Como el laboratorio solamente participa en ensayos de intercomparación dos veces en el año y tarda mucho en recibir los resultados, no pueden ser utilizados para comprobar el control de la calidad de los resultados los valores obtenidos.
- En el laboratorio no existen evidencias que demuestren la realización de lo establecido para la evaluación de la precisión de los métodos de ensayo.
- No se establece el uso de métodos estadísticos como los gráficos de control.

A continuación se realiza el cálculo del número de expertos, con el objetivo de proporcionar un orden de prioridad a las deficiencias detectadas, a través de la expresión:

$$n = \frac{p(1-p)k}{i^2}$$

Para efectuar los cálculos se toman los siguientes valores, los mismos se seleccionan para que el resultado tenga un mayor nivel de confianza:

$$p=0.01$$

$$K=6,6564$$

$$i=0.01$$

$$n = \frac{0.01(1 - 0.01)6.6564}{0.01^2} = 6.59 \approx 7 \text{ expertos}$$

Capítulo II

Después de realizar los cálculos para determinar el número de expertos se obtiene que deben ser siete, estos se seleccionan teniendo en cuenta los criterios establecidos anteriormente. A continuación se mencionan las personas que integran el grupo de expertos.

- Especialista principal del sistema de gestión integrado de Calidad
- Gerente de Calidad
- Jefe del Laboratorio
- Inspector de Calidad
- Coordinador de Calidad
- Especialista en Metrología
- Especialista Técnico

A dichos expertos se les calcula el coeficiente de competencia como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Cálculo del coeficiente de competencia de cada experto. Fuente: Elaboración propia.

Expertos	Coeficiente de conocimiento (Kc)	Coeficiente de argumentación (Ka)	Coeficiente de Competencia ($K_{comp} = (Kc + Ka) / 2$)	Nivel
1	1	1	1	ALTO
2	0.80	0.96	0.88	ALTO
3	0.70	0.76	0.73	MEDIO
4	0.70	0.76	0.73	MEDIO
5	0.80	0.76	0.78	MEDIO
6	0.90	0.87	0.89	ALTO
7	0.80	0.96	0.88	ALTO

- **Análisis del problema**

Las personas antes mencionadas conforman el grupo de expertos, estos le dan un orden de prioridad a las deficiencias. Para ello se utiliza la selección ponderada. Los resultados se muestran en la tabla 2.2.

Capítulo II

Las deficiencias a darle un orden de prioridad se encuentran en la definición del problema.

Primeramente se define el sistema de puntuación a utilizar, teniendo en cuenta que la cantidad de deficiencias a ordenar son 5, se utiliza la priorización simple: evaluando correlativamente del 1 al 5, como se muestra a continuación:

Primer factor a solucionar: 5 puntos.

Segundo factor a solucionar: 4 puntos.

Tercer factor a solucionar: 3 puntos.

Cuarto factor a solucionar: 2 puntos.

Quinto factor a solucionar: 1 puntos.

Tabla 2.2: Orden de prioridad a las deficiencias. Fuente: Elaboración propia.

Expertos	Deficiencias				
	1	2	3	4	5
1	4	3	5	1	3
2	1	2	3	2	5
3	4	5	2	5	1
4	1	4	5	2	3
5	4	3	3	2	1
6	3	4	1	5	4
7	4	2	1	2	5
Suma	21	23	20	19	22
Frecuencia	7	7	7	7	7
Prioridad	3	1	4	5	2

Mediante los votos de los expertos se le da un orden de prioridad a las deficiencias, quedando de la siguiente forma:

- En la instrucción no se establece correctamente la comparación de los resultados dados por los reensayos de las muestras de rutina con la repetibilidad establecida por los métodos de ensayos.

Capítulo II

- No se establece el uso de métodos estadísticos como los gráficos de control.
- En la instrucción no se contempla el control interno de la calidad sobre los analistas.
- Como el laboratorio solamente participa en ensayos de intercomparación dos veces en el año y tarda mucho en recibir los resultados, no pueden ser utilizados para comprobar el control de la calidad de los resultados los valores obtenidos.
- En el laboratorio no existen evidencias que demuestren la realización de lo establecido para la evaluación de la precisión de los métodos de ensayo.

2.3.2 Análisis, Selección y Diseño de la Solución

Después de analizados los ensayos de aptitud, de comparar la instrucción RF-GC-IT-16-01 con las normas NC ISO/IEC 17025:2006 y NC ASTM D 6299:2012, y según el orden de prioridad dado por los expertos a los problemas obtenidos se considera necesario elaborar una nueva instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados emitidos en el Laboratorio, la cual debe contener métodos estadísticos con los cuales se pueda asegurar que el Laboratorio cumple con lo establecido en las normas y catálogos de especificaciones correspondientes a cada uno de los ensayos que se llevan a cabo, posibilitando la evaluación tanto de los equipos como de los analistas que allí laboran y en caso de mostrar afectaciones poder definir las causas asignables y posteriormente tomar las medidas correctivas necesarias para lograr que el laboratorio proporcione los resultados esperados por los clientes, siendo capaces de satisfacer sus requerimientos. Es necesario considerar que las técnicas estadísticas pueden ayudar a medir, describir, analizar e interpretar, incluso con una cantidad relativamente limitada de datos. El análisis estadístico de dichos datos puede ayudar a proporcionar un mejor entendimiento de la naturaleza, alcance y causas de la variabilidad, ayudando así a resolver e incluso prevenir los problemas que pueden derivarse de dicha variabilidad, a promover la mejora continua.

Además, dicha instrucción debe considerar el uso de los ensayos de aptitud interlaboratorio para evaluar la exactitud del sistema con relación al desempeño promedio de la industria, y que solo pueden ser usados para asegurar la calidad de los resultados de los ensayos siempre que las circunstancias lo permitan, es decir, las muestras utilizadas en los ensayos de aptitud interlaboratorio pasarán a ser muestras de control de calidad (muestras CC) y solo podrán utilizarse para evaluar los resultados emitidos por los equipos y analistas siempre que haya quedado una cantidad suficiente de dichas muestras, luego de su utilización en los ensayos de aptitud interlaboratorio, para la realización de las evaluaciones. En el **Anexo No.9** se muestra la

Capítulo II

nueva instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos emitidos en el Laboratorio.

Al implementar la nueva instrucción se demostrará si el laboratorio se encuentra en condiciones óptimas para demostrar su competencia y credibilidad presentando resultados que satisfagan las necesidades de sus clientes o no.

Se hace necesario además que en el laboratorio se archiven evidencias que demuestren el cumplimiento de lo establecido en dicha instrucción cada vez que se realiza la evaluación según lo establecido en el Plan Anual de Control Interno con el objetivo de demostrar si los resultados de los ensayos emitidos son correctos y la evolución lograda por el laboratorio.

Conclusiones parciales del capítulo

- 1- A pesar de dar solución a las no conformidades presentadas en las auditorías y en las inspecciones realizadas por el ONARC, el Laboratorio continúa presentando fallas en sus resultados, por tanto, se actualiza el diagnóstico, se evalúan y analizan las causas que están provocando las no conformidades. Mientras en las últimas intercomparaciones efectuadas por el CEINPET se han obtenido resultados no satisfactorios, donde se pone en riesgo su desempeño técnico y por consiguiente su competencia.
- 2- En ninguno de los métodos establecidos en la instrucción RF-GC-IT-16-01 del Laboratorio Central se establece el uso de los gráficos de control para tener un registro de rutina de resultados, además no se contempla el control interno de la calidad sobre los analistas, así como no existen evidencias que demuestren la evaluación de la precisión de los métodos de ensayo.
- 3- Se elabora una nueva instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados emitidos en el Laboratorio, RF-GC-IT-16-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos emitidos en el Laboratorio” donde se propone la utilización de métodos estadísticos para asegurar que se cumple con lo establecido para cada uno de los ensayos, evaluando tanto a los equipos como a los analistas. En caso de mostrar afectaciones definir las causas asignables y posteriormente tomar las medidas correctivas necesarias.

Capítulo III



Capítulo III

CAPÍTULO III: IMPLEMENTACIÓN DE LA INSTRUCCIÓN PARA EL ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD EN LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS EMITIDOS EN EL LABORATORIO.

En el presente capítulo se implementa la instrucción RF-GC-IT-16-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados emitidos en el Laboratorio” propuesta en el capítulo anterior, obteniendo como resultado la evaluación de los métodos de ensayos, equipos y analistas, así como un programa de mejora que contribuye a la solución de los problemas detectados durante la evaluación.

3.1 Aplicación de la Etapa Implementación de la Metodología General de Solución de Problemas

Implementación de la Instrucción RF-GC-IT-16-01

La implementación de la RF-GC-IT-16-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos emitidos en el Laboratorio” propuesta en el capítulo anterior y mostrada en el **Anexo No.9**, se realiza con el objetivo de demostrar que los resultados emitidos por el laboratorio son correctos y capaces de cumplir con las especificaciones señaladas por las normas. Para ello, esta instrucción se basa en las normas NC ISO/IEC 17025:2006 “Requisitos generales para la competencia de los Laboratorios de Ensayos y de Calibración” y NC ASTM D 6299:2012 “Práctica estándar para la aplicación del aseguramiento estadístico de la calidad y técnicas de gráficos de control para evaluar el desempeño del sistema analítico de medición” y, además, en los procedimientos del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México (ININ) relacionados con el enfoque estadístico del control de la calidad en los laboratorios de ensayo dado que facilitan los métodos estadísticos para evaluar los sistemas de ensayos.

En la instrucción se presentan métodos estadísticos que proporcionan mayor entendimiento de las causas que provocan variaciones en los resultados de ensayos, permitiendo prevenir y dar solución a los problemas derivados de esas variaciones, conduciendo al Laboratorio a la mejora continua.

Para la presente investigación, se aplica la instrucción mencionada solo a 5 de 125 ensayos, dado que estos ya han sido acreditados por el ONARC y es necesario continuar asegurando la calidad de sus resultados para mantener su acreditación. Los ensayos son:

- Punto de Humo
- Punto de Congelación

Capítulo III

- Azufre por Rayos X para la curva 0.1-1.0
- Acidez
- Densidad

Al implementar la instrucción se comprueba si el laboratorio se encuentra en condiciones óptimas para demostrar su competencia y credibilidad presentando resultados que satisfagan las necesidades de sus clientes. En caso de no encontrarse en condiciones se procede a definir las causas asignables y posteriormente tomar las medidas correctivas.

Se hace necesario además que en el laboratorio se archiven evidencias sobre el cumplimiento de lo establecido en dicha instrucción, cada vez que se realice la evaluación según lo establecido en el Plan Anual de Control Interno, con el objetivo de demostrar si los resultados de los ensayos emitidos son correctos y la evolución lograda por el laboratorio.

A continuación se muestra el resultado alcanzado en dos de los ensayos seleccionados.

3.1.1 Implementación de la instrucción en el ensayo Punto de Humo

La realización del ensayo Punto de Humo es importante puesto que proporciona una indicación de las propiedades relativa de producir humo del queroseno y de los combustibles de turbina de aviación en una llama difusa, ya que está relacionado con la composición hidrocarbonada de tales combustibles. Un combustible con Punto de Humo alto indica una tendencia baja del mismo a producir humo. El Punto de Humo (y el número luminométrico con el que puede ser correlacionado) está cuantitativamente relacionado con la transferencia potencial de calor por radiación de los productos de combustión del combustible. Debido a que la transferencia de calor radiante ejerce fuerte influencia en la temperatura del metal de revestimiento de la cámara de combustión y otras secciones calientes de la turbina de gas, el Punto de Humo suministra una base para la correlación de las características del combustible con la vida de estos componentes.

El método de ensayo utilizado para Punto de Humo está dado por la ASTM D 1322:2012“Método de ensayo estándar para Punto de Humo del queroseno y combustibles de turbina de aviación” donde:

- La precisión de este método de ensayo está determinada por la repetibilidad y reproducibilidad, en el que:
 - Repetibilidad (r): La diferencia entre dos resultados de ensayos obtenidos por el mismo operador, con el mismo aparato, bajo condiciones constantes de operación

Capítulo III

sobre idéntico material de ensayo pueden, en correcta y normal operación del método de ensayo, exceder el siguiente valor solo en un caso en veinte.

$$r = 0.02231 * X$$

- Reproducibilidad (R): La diferencia entre dos resultados simples e independientes, obtenidos por diferentes operadores, diferentes laboratorios sobre idéntico material de ensayo, pueden, en correcta y normal operación del método de ensayo, exceder el siguiente valor solo en un caso en veinte.

$$R = 0.01651 * (X + 30)$$

- El procedimiento en el método de ensayo para medir el punto de humo del queroseno y de combustibles de turbina de aviación no tiene sesgo debido a que el valor del punto de humo se puede definir solamente en los términos de un método de ensayo.

Teniendo en cuenta que la Unidad de Negocio Refinería de Cienfuegos no comercializa el queroseno, para realizar este ensayo solo se utilizan muestras de Jet A1 (combustible para turbinas de aviación).

En el **Anexo No.10** se muestra la implementación de la nueva instrucción en el ensayo Punto de Humo, los resultados obtenidos se resumen a continuación.

Monitoreo de la Estabilidad y Precisión a través de ensayos de muestra de control de la calidad (CC)

Dado que los datos provienen de una distribución normal son ploteados en gráficos de control de valores individuales con la ayuda del Software STATGRAPHICS con el objetivo de determinar si los datos provienen de un proceso en estado de control estadístico.

Los datos presentan una media igual a 20,595 mm y una desviación estándar igual a 0.0839866 mm. De los 20 puntos no excluidos mostrados en el gráfico, ninguno se encuentra fuera de los límites de control, tanto para el gráfico de Individuos como en el gráfico de Rango Móvil. Puesto que la probabilidad de que aparezcan 0 ó más puntos fuera de límites, sólo por azar, es 1,0 si los datos provienen de la distribución normal, el proceso se encuentra en estado de control estadístico con un nivel de confianza del 95%. No se han detectado patrones de tendencia.

Al calcular el índice de inestabilidad (St) con el objetivo de conocer que tan inestable es el proceso resultó ser de un 0% mostrando una estabilidad buena.

Capítulo III

Monitoreo y evaluación periódica del desempeño del sistema en términos de Veracidad y Precisión a través de ensayos de material de referencia

Para la realización del monitoreo y evaluación del desempeño del sistema en términos de veracidad y precisión a través de un material de referencia se establecen las condiciones materiales en cuanto a recursos, tales como: reactivos, equipos, técnicas o métodos de ensayos, bajo las condiciones normales de trabajo. Se comprueba físicamente con el metrólogo que los medios de medición estén verificados y/o calibrados; se asegura que cada analista emplee los mismos equipos durante las etapas de trabajo, chequeando físicamente en el laboratorio la utilización de ellos durante el ensayo. Se chequea que el cumplimiento de las condiciones de repetibilidad durante el ensayo de cada muestra; se coordina con el responsable de calidad el suministro oportuno de los materiales de referencia que se requieren para los ensayos; se toma una muestra de referencia certificada o material homogéneo del nivel objeto del experimento, denominada “muestra homogénea” donde su cantidad es suficiente para realizar todas las réplicas necesarias, incluyendo una reserva de este material de no menos del 20%.

De la muestra homogénea se obtienen diez muestras idénticas, siendo analizadas en días diferentes y de cada una de ellas se toman tres submuestras, que se distribuyen entre los analistas que ejecutan habitualmente el ensayo, realizando dos réplicas.

Luego de haber sido efectuados los ensayos por los analistas, son recopilados los valores observados de las réplicas y se procede al procesamiento de los datos calculando las medias entre réplicas por submuestras, la media general (media de las medias $\bar{\bar{X}}$), los recorridos y la media de los recorridos (\bar{R}), quedando (ver tabla 3.1):

Tabla 3.1: Resumen de media general y media de recorrido. Fuente: Elaboración propia.

$\bar{\bar{X}}$ (mm)	\bar{R} (mm)
20.678	0.223

Se efectúa la dócima de Cochran para los recorridos de las réplicas de las muestras idénticas (**Anexo No.10**) para los niveles de significación del 1% y del 5% respectivamente, donde a partir de los criterios de aceptación o rechazo se obtiene que como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por lo tanto, queda demostrado que se cumple con la Dócima de Cochran y no es necesario eliminar ningún valor.

Capítulo III

Se efectúa la d6cima de Grubbs para un solo valor a las medias de las r6plicas de las muestras id6nticas (**Anexo No.10**) para los niveles de significaci6n del 1% y del 5% respectivamente, donde a partir de los criterios de aceptaci6n o rechazo se obtiene que como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor cr6tico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por tanto se demuestra que se cumple con la D6cima de Grubbs y no es necesario eliminar ning6n valor.

Como no se rechazan datos se contin6a con el procedimiento.

Se determina la varianza de la reproducibilidad (S_R^2) a partir de (ver tabla 3.2):

- la varianza de la repetibilidad (S_r^2)
- la varianza de las medias de las muestras id6nticas (S_d^2)
- la varianza entre las muestras id6nticas (S_L^2)

Tabla 3.2: Resumen de varianzas. Fuente: Elaboraci6n propia.

Varianzas	Resultados(mm ²)
S_r^2	0.05783
S_d^2	0.02874
S_L^2	-0.00018
S_R^2	0.05766

Se determinan las desviaciones t6picas de la repetibilidad (S_r) y la reproducibilidad (S_R) (ver tabla 3.3).

Tabla 3.3: Resumen de desviaciones. Fuente: Elaboraci6n propia.

Desviaciones	Resultados(mm)
S_r	0.24049
S_R	0.24011

Al determinar los l6mites de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R) se obtiene los valores presentados en la tabla 3.4.

Tabla 3.4: Resumen de l6mites. Fuente: Elaboraci6n propia.

L6mites	Resultados(mm)
---------	----------------

Capítulo III

r	0.67336
R	0.67232

Se determina la variabilidad del método de ensayo (incertidumbre) a partir de la variabilidad de la repetibilidad y de la reproducibilidad (ver tabla 3.5).

Tabla 3.5: Resumen de variabilidad. Fuente: Elaboración propia.

Variabilidad	Nivel de confianza	Resultados(mm)
Repetibilidad	95%	20.678 ± 0.3401
	99.73%	20.678 ± 0.51015
Reproducibilidad	95%	20.678 ± 0.05747
	99.73%	20.678 ± 0.08621
Incertidumbre	95%	Jet A1: 20.678 ± 0.33905

En el gráfico 3.1 se muestra la verificación de cada una de las medias estimadas para las 30 muestras idénticas de dos réplicas con la incertidumbre estimada teniendo como Límite Superior de Especificación (LSE) 21.24 mm y Límite Inferior de Especificación (LIE) 19.56 mm calculados a partir de la reproducibilidad dada por la norma ASTM D 1322:2012.

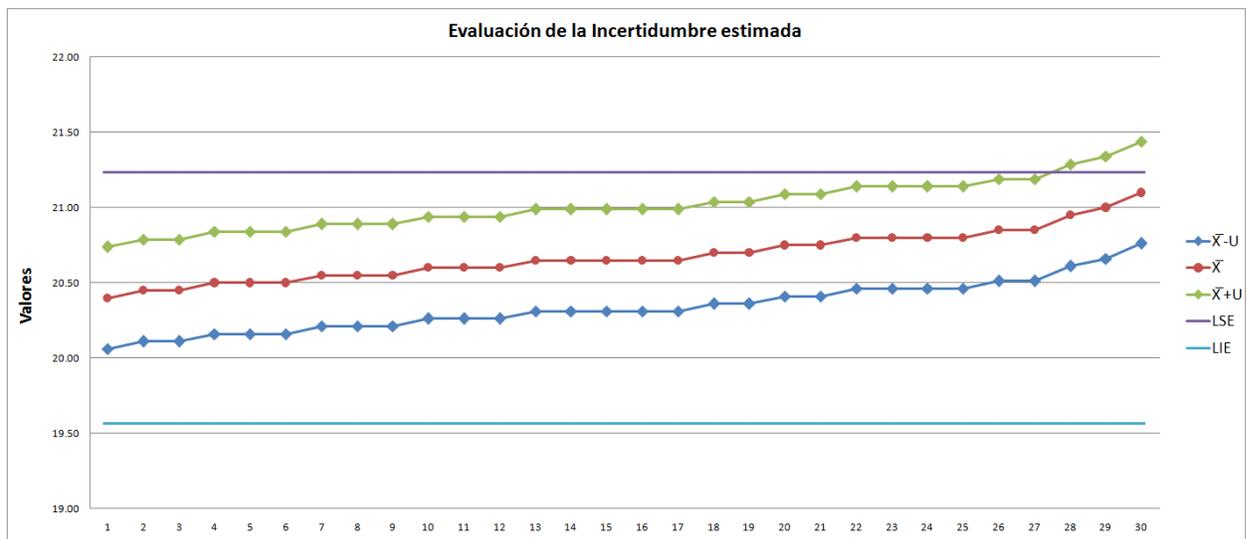


Gráfico 3.1: Verificación de las medias y la incertidumbre estimada. Fuente: Elaboración propia.

Capítulo III

A partir del gráfico anterior se puede interpretar que los resultados analíticos de las submuestras de la 1 a la 27 acompañados de la incertidumbre de la medición estimada se clasifican como Caso A donde los resultados de los ensayos de Punto de Humo efectuados a las submuestras están dentro de los límites de especificación, así como el intervalo de incertidumbre y por lo tanto estas submuestras cumplen con la especificación; y los resultados analíticos de las submuestras de la 28 a la 30 acompañados de la incertidumbre de la medición estimada se clasifican como Caso B donde los resultados están dentro de los límites de especificación pero la incertidumbre fuera del LSE no es posible declarar la conformidad basado en un nivel de confianza del 95%, aunque la conformidad es más probable que la no conformidad.

Se determina la veracidad del método de ensayo intralaboratorio, a través de la estimación del sesgo, utilizando una muestra de referencia cuya media es conocida, dicha media tiene como valor 20.6 mm, por tanto el sesgo estimado es de 0.07833 mm.

Además se establece que el intervalo de confianza para el sesgo intralaboratorio es:

$$0.01767 \leq \delta \leq 0.13899 \text{ mm}$$

La desviación típica de repetibilidad estimada intralaboratorio se compara con la desviación típica del método de ensayo para determinar si hay diferencia significativa entre ellas (ver tabla 3.6).

Tabla 3.6: Resumen de comparación entre desviaciones. Fuente: Elaboración propia.

	Desviaciones	Resultados(mm ²)
Repetibilidad (α=5%)	S^2	0.02874
	σ^2	0.02715

La comparación se realiza mediante una prueba de hipótesis mostrada en el **Anexo No.10**, arrojando como resultados que se rechaza la hipótesis nula, o sea la igualdad entre las desviaciones, por tanto, se demuestra que hay diferencias significativas entre las desviaciones para un nivel de significación del 5% y que la varianza estimada que se compara es menor que la varianza dada por el método de ensayo.

Para determinar si hay presencia de sesgo entre la media muestral del analista y el valor de referencia aceptado se entrega a cada uno de los analistas que intervienen en la evaluación una cantidad de muestra de control de calidad suficiente para la realización de 15 réplicas. Los

Capítulo III

resultados obtenidos por los analistas son evaluados para verificar si pertenecen a la misma población (ver **Anexo No.10**); en la tabla 3.7 se muestra un resumen de dicha evaluación.

Tabla 3.7: Resumen de los resultados arrojados de la verificación de pertenencia a la misma población. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Cant. excluida	1	-	1	-	-	-	-	-	-	1
Réplica excluida	10	-	5	-	-	-	-	-	-	1

Como se puede observar se elimina la réplica diez de la analista Olga Lidia, por demostrarse que no pertenece a la misma población que las otras réplicas efectuadas por ella; y se elimina la réplica uno de la analista Arais, puesto que tampoco pertenece a la misma población que las otras réplicas efectuadas por ellas.

Se compara la media muestral de cada analista con la media aceptable de la muestra de referencia para conocer si hay diferencias significativas entre ellas. En la tabla 3.8 se presenta un resumen de dicha comparación.

Tabla 3.8: Resumen de los resultados arrojados de la comparación entre la media de cada analista y el valor de referencia aceptado. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Rechazo	-	-	-	Si	-	Si	Si	-	-	Si
Presencia de Sesgo	-	-	-	Si	-	Si	Si	-	-	Si

La presencia de un error sistemático indica el desplazamiento de la media de la población del analista que se evalúa hacia un valor superior o inferior al valor de referencia aceptable con las

Capítulo III

consecuencias pertinentes. En los resultados de los ensayos realizados por las analistas Zulema, Diana, Hilda y Arais se detecta presencia de sesgo o error sistemático, para las que se definirán las causas asignables y posteriormente se tomarán las medidas correctivas.

Evaluación periódica del analista a partir de un analista de referencia

Se selecciona un analista, denominado “analista de referencia. Es la persona que mayor conocimiento, habilidades y experiencia presenta para desarrollar el método de ensayo, siendo el Especialista Técnico, encargado de actualizar los métodos de ensayos a utilizar, y posteriormente capacitara los demás analistas, además es responsable de los equipos empleados en el Laboratorio y consciente de la importancia de asegurar la calidad de los resultados emitidos por los ensayos.

Para la realización de esta evaluación el analista de referencia, comprueba que los medios de medición hayan sido verificados y/o calibrados, que los reactivos y materiales de referencia se correspondan con la calidad requerida, chequea que las soluciones que se preparan estén de acuerdo con lo establecido, y a medida que se ejecute el ensayo, comprueba que se realice siguiendo las reglas y pasos establecidos por el método de ensayo normalizado.

Se homogeniza el material (Jet A1) a someter a ensayo y se le entrega a diez analistas y al analista de referencia una cantidad de la muestra suficiente para realizar 15 réplicas. Una vez terminados los ensayos se recopilan los resultados y se procede a la análisis estadístico.

Se determina la normalidad de los resultados de los ensayos realizados por los analistas aplicando la dócima de Grubbs (ver **Anexo No.10**). A partir de la prueba de normalidad se eliminan las réplias que arrojan datos anómalos (que no pertenezcan a la población). En la tabla 3.9 se muestra un resumen de la evaluación de normalidad.

Tabla 3.9: Resumen de la evaluación de normalidad. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas										
	Referencia	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismerly	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Cant. excluida	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Réplica excluida	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Capítulo III

Como se observa en la tabla anterior solo se elimina la réplica número diez de la analista Olga Lidia, por tanto como se eliminamos del 20% de las observaciones del experimento correspondiente a dicha analista, se considera que existe uniformidad del proceso de ensayo, y se continúa la evaluación de esta analista con sus observaciones restantes.

Se comparan las varianzas o desviaciones típicas de cada analista con la del analista de referencia para comprobar la hipótesis de la igualdad de las varianzas (ver **Anexo No.10**), con el fin de conocer si la variabilidad o dispersión inherente del proceso de ensayo del analista que se evalúa es igual al del analista de referencia. En la tabla 3.10 se muestra un resumen de la comparación de varianzas.

Tabla 3.10: Resumen de la comparación de varianzas. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Diferencia significativa	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no

A partir de la tabla anterior se puede concluir que ninguna de las varianzas estimadas de las observaciones de los analistas presenta diferencias significativas con la varianza del analista de referencia.

Se comprueba si existe igualdad entre la media de cada analista y la media del analista de referencia a partir de una prueba de t-student. Se muestra un resumen de la comprobación de igualdad entre las medias en la tabla 3.11.

Tabla 3.11: Resumen de la comprobación de igualdad entre las medias. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Diferencia significativa	no	no	no	si	no	no	no	no	no	no

La media de los resultados de los ensayos de la analista Zulema presentan diferencias significativas de un 5% con respecto a la media del analista de Referencia, es decir, en los

Capítulo III

ensayos realizados por esta analista hay presencia de un error sistemático o sesgo, por tanto se definen las causas asignables y posteriormente se toman las medidas correctivas.

3.1.2 Implementación de la instrucción en el ensayo Punto de Congelación

La realización del ensayo Punto de Congelación es importante puesto que indica la temperatura más baja a la que el combustible permanece libre de cristales de hidrocarburos sólidos que puedan limitar el flujo del mismo a través de los filtros, si éstos estuvieran presentes en el sistema de combustible de la aeronave. La temperatura del combustible en el tanque de la aeronave normalmente disminuye durante el vuelo dependiendo de la velocidad, altitud y duración de vuelo de la aeronave. El Punto de Congelación del combustible debe siempre ser más bajo que la temperatura mínima operacional del tanque.

El método de ensayo utilizado para Punto de Congelación está dado por la ASTM D 7153:2010 "Standard test method for Freezing Point of Aviation Fuels (Automatic Laser Method)" donde:

- La precisión de este método de ensayo es determinada por análisis estadísticos de los resultados obtenidos en un estudio interlaboratorio, en el que:
 - Repetibilidad (r): La diferencia entre dos resultados de ensayo obtenidos por el mismo operador con el mismo instrumento en condiciones de funcionamiento constantes con la misma muestra que, a largo plazo, en el funcionamiento normal y correcto de este método de ensayo, sólo puede superar, en un caso de veinte, el siguiente valor:

$$r = 0.6^{\circ}C$$

- Reproducibilidad (R): La diferencia entre dos resultados individuales e independientes obtenidos por diferentes operadores de trabajo, en diferentes laboratorios con la misma muestra, a largo plazo, en el funcionamiento normal y correcto de este método de ensayo, sólo puede superar, en un caso de veinte, el siguiente valor:

$$r = 0.9^{\circ}C$$

El ensayo Punto de Congelación solo se realiza a muestras de Jet A1 (combustible para turbinas de aviación).

En el **Anexo No.11** se muestra la aplicación de la Instrucción en el ensayo Punto de Congelación, los resultados obtenidos se resumen a continuación.

Capítulo III

Monitoreo de la Estabilidad y Precisión a través de ensayos de muestra de Control de la Calidad

Dado que los datos provienen de una distribución normal son ploteados en gráficos de control de valores individuales con la ayuda del Software STATGRAPHICS con el objetivo de determinar si los datos provienen de un proceso en estado de control estadístico.

Los datos presentan una media igual a -55.645°C y una desviación estándar igual a $0,111982^{\circ}\text{C}$. De los 20 puntos no excluidos mostrados en el gráfico, ninguno se encuentra fuera de los límites de control, tanto para el gráfico de Individuos como en el gráfico de Rango Móvil. Puesto que la probabilidad de que aparezcan 0 ó más puntos fuera de límites, sólo por azar, es 1,0 si los datos provienen de la distribución normal, el proceso se encuentra en estado de control estadístico con un nivel de confianza del 95%. No se han detectado patrones de tendencia.

Al calcular el índice de inestabilidad (St) con el objetivo de conocer que tan inestable es el proceso resultó ser de un 0% mostrando una estabilidad buena.

Monitoreo y evaluación periódica del desempeño del sistema en términos de Veracidad y Precisión a través de ensayos de material de referencia

Para la realización del monitoreo y evaluación del desempeño del sistema en términos de veracidad y precisión a través de un material de referencia se establecen las condiciones materiales en cuanto a recursos tales como: reactivos, equipos, técnicas o métodos de ensayos, bajo las condiciones normales de trabajo. Se comprueba físicamente con el metrólogo que los medios de medición estén verificados y/o calibrados; se asegura que cada analista emplee los mismos equipos durante las etapas de trabajo, chequeando físicamente en el laboratorio la utilización de ellos durante el ensayo. Se chequea que el cumplimiento de las condiciones de repetibilidad durante el ensayo de cada muestra; se coordina con el responsable de calidad el suministro oportuno de los materiales de referencia que se requieran para los ensayos. Se toma una muestra de referencia certificada o material homogéneo del nivel objeto del experimento, denominada “muestra homogénea” donde su cantidad es suficiente para realizar las réplicas necesarias, incluyendo una reserva de este material de no menos del 20%.

De la muestra homogénea se obtienen cuatro muestras idénticas, siendo analizadas en días diferentes y de cada una de ellas se toman tres submuestras, que se distribuyen entre los analistas que ejecutan habitualmente el ensayo, realizando dos réplicas.

Luego de haber sido realizados los ensayos por los analistas, son recopilados los valores observados de las réplicas y se procede al procesamiento de los datos calculando las medias

Capítulo III

entre réplicas por submuestras, la media general (media de las medias $\bar{\bar{X}}$), los recorridos y la media de los recorridos (\bar{R}), quedando (ver tabla 3.12):

Tabla 3.12: Resumen de media general y media de recorrido. Fuente: Elaboración propia.

$\bar{\bar{X}}(^{\circ}\text{C})$	$\bar{R} (^{\circ}\text{C})$
-55.621	0.042

Se efectúa la d \acute{o} cima de Cochran para los recorridos de las réplicas de las muestras idénticas (**Anexo No.11**) para los niveles de significación del 1% y del 5% respectivamente, donde a partir de los criterios de aceptación o rechazo se obtiene que como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por lo tanto queda demostrado que se cumple con la D \acute{o} cima de Cochran y no es necesario eliminar ningún valor.

Se efectúa la d \acute{o} cima de Grubbs para un solo valor a las medias de las réplicas de las muestras idénticas (**Anexo No.11**) para los niveles de significación del 1% y del 5% respectivamente, donde a partir de los criterios de aceptación o rechazo se obtiene que como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por tanto se demuestra que se cumple con la D \acute{o} cima de Grubbs y no es necesario eliminar ningún valor.

Como no se rechazan datos se continúa con el procedimiento.

Se determina la varianza de la reproducibilidad (S_R^2) a partir de (ver tabla 3.13):

- la varianza de la repetibilidad (S_r^2)
- la varianza de las medias de las muestras idénticas (S_d^2)
- la varianza entre las muestras idénticas (S_L^2)

Tabla 3.13: Resumen de varianzas. Fuente: Elaboración propia.

Varianzas	Resultados($^{\circ}\text{C}$) ²
S_r^2	0.00208
S_d^2	0.00794
S_L^2	0.00689
S_R^2	0.00898

Capítulo III

Se determinan las desviaciones típicas de la repetibilidad (S_r) y la reproducibilidad (S_R) (ver tabla 3.14).

Tabla 3.14: Resumen de desviaciones. Fuente: Elaboración propia.

Desviaciones	Resultados($^{\circ}$ C)
S_r	0.04564
S_R	0.09475

Se determinan los límites de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R) (ver tabla 3.15).

Tabla 3.15: Resumen de límites. Fuente: Elaboración propia.

Límites	Resultados($^{\circ}$ C)
r	0.12780
R	0.26530

Se determina la variabilidad del método de ensayo (incertidumbre) a partir de la variabilidad de la repetibilidad y de la reproducibilidad (ver tabla 3.16).

Tabla 3.16: Resumen de variabilidad. Fuente: Elaboración propia.

Variabilidad	Nivel de confianza	Resultados($^{\circ}$ C)
Repetibilidad	95%	-55.621 ± 0.06455
	99.73%	-55.621 ± 0.09682
Reproducibilidad	95%	-55.621 ± 0.01587
	99.73%	-55.621 ± 0.02381
Incertidumbre	95%	Jet A1: -55.621 ± 0.17816

En el gráfico 3.2 se muestra la verificación de cada una de las medias estimadas para las 12 muestras idénticas de dos réplicas con la incertidumbre estimada teniendo como Límite Superior de Especificación (LSE) -54.7° C y Límite Inferior de Especificación (LIE) -56.52° C calculados a partir de la reproducibilidad dada por la norma ASTM D 7153:2010.

Capítulo III

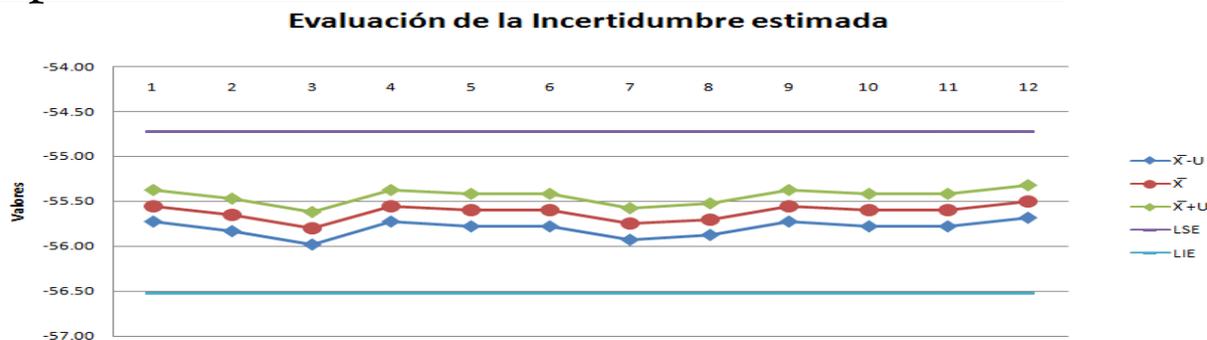


Gráfico 3.2: Verificación de las medias y la incertidumbre estimada. Fuente: Elaboración propia

A partir del gráfico anterior se interpreta que los resultados analíticos acompañados de la incertidumbre de la medición estimada pertenecen al Caso A donde los resultados de los ensayos de Punto de Congelación efectuados a las submuestras están dentro de los límites de especificación, así como el intervalo de incertidumbre, y por lo tanto estas submuestras cumplen con la especificación.

Se determina la veracidad del método de ensayo intralaboratorio, a través de la estimación del sesgo, utilizando una muestra de referencia cuya media es conocida, dicha media tiene como valor -55.4°C , por tanto, el sesgo estimado es de 0.221°C .

Además se establece que el intervalo de confianza para el sesgo intralaboratorio es:

$$0.1706 \leq \delta \leq 0.2714^{\circ}\text{C}$$

La desviación típica de repetibilidad estimada intralaboratorio es comparada con la desviación típicas del método de ensayo para determinar si hay diferencia significativa entre ellas (ver tabla 3.17).

Tabla 3.17: Resumen de comparación entre desviaciones. Fuente: Elaboración propia.

	Desviaciones	Resultados($^{\circ}\text{C}$) ²
Repetibilidad ($\alpha=5\%$)	S^2	0.00794
	σ^2	0.04592

La comparación se realiza mediante una prueba de hipótesis mostrada en el **Anexo No.11**, arrojando como resultados que se rechaza la hipótesis nula, o sea la igualdad entre las desviaciones, por tanto, se demuestra que hay diferencia significativa entre las desviaciones

Capítulo III

para un nivel de significación del 5% y que la varianza estimada que se compara es menor que la varianza dada por el método de ensayo.

Para determinar si hay presencia de sesgo entre la media muestral del analista y el valor de referencia aceptado se entrega a cada uno de los analistas que intervienen en la evaluación una cantidad de muestra de control de calidad suficiente para la realización de 15 réplicas. Los resultados obtenidos por los analistas son evaluados para verificar si pertenecen a la misma población (ver **Anexo No.11**); en la tabla 3.18 se muestra un resumen de dicha evaluación.

Tabla 3.18: Resumen de los resultados arrojados de la verificación de pertenencia a la misma población. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas			
	María Isel	Margarita	Felisa	Lisbety
Cant. excluida	-	1	-	-
Réplica excluida	-	1	-	-

Como se puede observar se elimina la réplica número uno de la analista Margarita, por demostrarse que no pertenece a la misma población que las otras réplicas efectuadas por ella.

Se compara la media muestral de cada analista con la media aceptable de la muestra de referencia para conocer si hay diferencias significativas entre ellas. En la tabla 3.19 se muestra un resumen de dicha comparación.

Tabla 3.19: Resumen de los resultados arrojados de la comparación entre la media de cada analista y la de la muestra de referencia. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas			
	María Isel	Margarita	Felisa	Lisbety
Rechazo	Si	Si	Si	Si
Presencia de Sesgo	Si	Si	Si	Si

En los resultados de los ensayos realizados por las analistas se detecta presencia de sesgo o error sistemático, para las que se definirán las causas asignables y posteriormente se tomarán las medidas correctivas.

Evaluación periódica del analista a partir de un analista de referencia

Capítulo III

Se selecciona un analista, denominado “analista de referencia”. Es la persona que mayor conocimiento, facilidades y experiencia presenta para desarrollar el método de ensayo, siendo el Especialista Técnico, encargado de actualizar los métodos de ensayos a utilizar, y posteriormente capacitara los demás analistas, además es responsable de los equipos empleados en el Laboratorio y consciente de la importancia de asegurar la calidad de los resultados emitidos por los ensayos.

Para la realización de esta evaluación el analista de referencia, comprueba que los medios de medición hayan sido verificados y/o calibrados, que los reactivos y materiales de referencia se correspondan con la calidad requerida, chequea que las soluciones que se preparan estén de acuerdo con lo establecido, y a medida que se ejecute el ensayo, comprueba que se realice siguiendo fielmente las reglas y pasos establecidos por el método de ensayo normalizado.

Se homogeniza el material (Jet A1) a someter a ensayo y se le entrega a cuatro analistas y al analista de referencia una cantidad de la muestra suficiente para realizar 15 réplicas. Una vez terminados los ensayos se recopilan los resultados y se procede al análisis estadístico.

Se determina la normalidad de los resultados de los ensayos realizados por los analistas aplicando la dócima de Grubbs (ver **Anexo No.11**). A partir de la prueba de normalidad se eliminan las réplicas que arrojan datos anómalos (que no pertenezcan a la población). En la tabla 3.20 se muestra un resumen de la evaluación de normalidad.

Tabla 3.20: Resumen de la evaluación de normalidad. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas				
	Referencia	María Isel	Margarita	Felisa	Lisbety
Cant. excluida	-	-	-	-	1
Réplica excluida	-	-	-	-	8

Como se observa en la tabla anterior solo se elimina la réplica número ocho de la analista Lisbety, por tanto, como se elimina menos del 20% de las observaciones del experimento correspondiente a dicha analista, se considera que existe uniformidad del proceso de ensayo y se continúa la evaluación de esta analista con sus observaciones restantes.

Se comparan las varianzas o desviaciones típicas de cada analista con la del analista de referencia para comprobar la hipótesis de la igualdad de las varianzas (ver **Anexo No.11**), con el fin de conocer si la variabilidad o dispersión inherente del proceso de ensayo del analista que

Capítulo III

se evalúa es igual al del analista de referencia. En la tabla 3.21 se muestra un resumen de la comparación de varianzas.

Tabla 3.21: Resumen de la comparación de varianzas. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas			
	María Isel	Margarita	Felisa	Lisbety
Diferencia significativa	no	si	no	si

A partir de la tabla anterior se puede concluir que las varianzas estimadas de las observaciones de las analistas Margarita y Lisbety presentan diferencias significativas con la varianza del analista de referencia. Por lo tanto se definirán las causas asignables y posteriormente se tomarán las medidas correctivas para estas dos analistas, además quedan eliminadas del experimento.

Se comprueba si existe igualdad entre la media de cada analista y la media del analista de referencia a partir de una prueba de t-student. Se muestra un resumen de la comprobación de igualdad entre las medias en la tabla 3.22.

Tabla 3.22: Resumen de la comprobación de igualdad entre las medias. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas	
	María Isel	Felisa
Diferencia significativa	no	no

Las medias de los resultados de los ensayos de las analistas no presentan diferencias significativas con respecto a la media del analista de Referencia.

3.1.3 Implementación de la instrucción en el ensayo Azufre por Rayos X

La calidad de muchos productos del petróleo se relaciona al contenido de azufre presente, el conocimiento de la concentración de este elemento es necesario para propósitos del proceso. Existen algunas regulaciones promulgadas por organismos federales, estatales y locales que restringen la cantidad de azufre presente en algunos combustibles. La realización del ensayo “Azufre por Rayos X” proporciona una rápida y precisa medición del azufre total en el petróleo y sus derivados.

Capítulo III

El método de ensayo Azufre por Rayos X está dado por la NC ASTM D 4294:2011 “Método de ensayo estándar para Azufre en el petróleo y productos del petróleo por espectrometría de energía dispersiva por fluorescencia de rayos X” donde:

- La precisión de este ensayo es determinada por análisis estadísticos de los resultados obtenidos en un estudio interlaboratorio, en el que:

Para Diésel (curva 0.1-1.0):

- Repetibilidad (r): puede exceder el siguiente valor, solo en un caso en veinte. (ver Tabla 3.3)

$$r = 1.6658 * X^{0.3300} \text{ mg/kg}$$

ó

$$r = \frac{1.6658 * (Y * 1000)^{0.3300}}{10000} \quad \% \text{ en masa}$$

Dónde:

X: Concentración de azufre en mg/kg del azufre total

Y: Concentración de azufre en % en masa de azufre total

- Reproducibilidad (R): puede exceder el siguiente valor, solo en un caso en veinte. (ver Tabla 3.3)

$$R = 8.9798 * X^{0.3300} \quad \text{mg/kg}$$

ó

$$R = \frac{8.9798 * (Y * 1000)^{0.3300}}{10000} \quad \% \text{ en masa}$$

Dónde:

X: Concentración de azufre en mg/kg del azufre total

Y: Concentración de azufre en % en masa de azufre total

- Basado en el análisis de ocho materiales de referencia patrones (MRP) NIST, no hay sesgo significativo basado en los cálculos entre los valores certificados y los resultados obtenidos en el estudio interlaboratorio para cualquier tipo de muestra.

En el **Anexo No.12** se muestra un resumen de la aplicación de la Instrucción en el ensayo Azufre por Rayos X.

Capítulo III

3.1.4 Implementación de la instrucción en el ensayo Acidez Total

La realización del ensayo Acidez está designado para medir los niveles de acidez que pueden estar presentes en el combustible de turbina de aviación, debido al tratamiento ácido durante el proceso de refinación o a los ácidos orgánicos naturales. Una contaminación ácida significativa no es probable que esté presente debido a los numerosos ensayos de chequeo realizados durante las diversas etapas de refinación. Sin embargo, cantidades de trazas de ácidos pueden estar presentes y son indeseables debido a la tendencia consecuente del combustible de corroer los metales que están en contacto con él o por dañar las características de separación del agua del combustible de turbina de aviación.

El método de ensayo utilizado para Acidez está dado por la NC ASTM D 3242:2009 “Método de ensayo estándar para la determinación de Acidez en combustibles de turbina de aviación” donde:

- La precisión de este ensayo está determinada por el examen estadístico de resultados interlaboratorios y es como sigue:
 - Repetibilidad (r): La diferencia entre dos resultados de ensayo, obtenidos por el mismo operador con el mismo equipo bajo condiciones constantes de operación sobre idénticos materiales de ensayo, puede, en una normal y correcta operación de este método de ensayo exceder los valores siguientes, solo en un caso de veinte. (ver tabla 3.23)
 - Reproducibilidad (R): La diferencia entre dos resultados individuales e independientes obtenidos por diferentes operadores trabajando en diferentes laboratorios sobre idéntico material de ensayo, puede, en una normal y correcta operación de este método de ensayo exceder los valores siguientes, solo en un caso de veinte. (ver tabla 3.23)

Tabla3.23: Precisión. Fuente: NC ASTM D 3242:2009

Número de ácidos promedio	Repetibilidad	Reproducibilidad
0.001	0.0004	0.0013
0.002	0.0006	0.0018
0.005	0.0009	0.0029
0.010	0.0013	0.0041

Capítulo III

0.020	0.0019	0.0057
0.050	0.0030	0.0091
0.100	0.0042	0.0128
<p>Nota: Todos los valores están en unidades de número de ácido.</p> <p>Estos datos de precisión fueron derivados como sigue:</p> $\text{Repetibilidad} = 0.0132\sqrt{a}$ $\text{Reproducibilidad} = 0.0406\sqrt{a}$ <p>Dónde: a = número de ácido</p>		

- El procedimiento en este ensayo no tiene sesgo, debido a que el valor del número de ácido puede ser definido sólo en términos del método de ensayo.

El ensayo Acidez solo se realiza a muestras de Jet A1 (combustible para turbinas de aviación).

En el **Anexo No.13** se muestra un resumen de la aplicación de la Instrucción en el ensayo Acidez.

3.1.5 Implementación de la instrucción en el ensayo Densidad

La densidad es una propiedad física fundamental que puede ser usada en conjunto con otras propiedades para caracterizar las fracciones ligeras y pesadas del petróleo y sus derivados. La determinación de la densidad o de la densidad relativa es necesaria para la conversión de volúmenes medidos a volúmenes a la temperatura estándar de 15 °C.

El método de ensayo utilizado para Densidad está dado por la NC ASTM D 4052:2012 “Método de ensayo estándar para la Densidad, Densidad relativa y Gravedad API de líquidos por el densímetro digital” donde:

- La precisión de este método está determinada por el análisis estadístico de resultados interlaboratorios a la temperatura de ensayo de 15 °C y es como sigue:
 - Repetibilidad(r): La diferencia entre dos resultados de ensayo, obtenidos por el mismo operador con los mismos aparatos, bajo condiciones de operación constantes sobre idéntico material de ensayo, puede, en una correcta y normal operación de este método de ensayo, exceder valores de la tabla 3.24 solo un caso en veinte.

Capítulo III

- Reproducibilidad (R): La diferencia entre dos resultados simples e independientes obtenidos por diferentes operadores, trabajando en diferentes laboratorios sobre idéntico material de ensayo, puede, en una correcta y normal operación de este método de ensayo, exceder los siguientes valores de la tabla 3.25 solo un caso de veinte.

Tabla 3.24: Valores de repetibilidad. Fuente: NC ASTM D 4052:2012

Rango	Tipo de muestra	Condiciones de ensayo	Repetibilidad
0.71-0.78	Gasolina y RFG	Una sola determinación (Inyección manual)	0.00045
		Promedio de 2 determinaciones (inyección manual o automática)	0.00031
0.80-0.88	Destilados, Aceites Básicos y Aceites Lubricantes	Una sola determinación (inyección manual o automática)	0.00016
		Promedio de 2 determinaciones (inyección manual o automática)	0.00011

Tabla 3.25: Valores de reproducibilidad. Fuente: NC ASTM D 4052:2012

Rango	Tipo de muestra	Condiciones de ensayo	Reproducibilidad
0.71-0.78	Gasolina y RFG	Una sola determinación (Inyección manual)	0.00190- 0.0344*(D-0.75)
		Promedio de 2 determinaciones (inyección manual o automática)	0.00195- 0.0315*(D-0.75)
0.80-0.88	Destilados, Aceites Básicos y Aceites Lubricantes	Una sola determinación (inyección manual o automática)	0.00052
		Promedio de 2 determinaciones (inyección manual o automática)	0.00050

Donde D= Valor de densidad o densidad relativa obtenido

- Los resultados obtenidos por este método de ensayo pueden estar sesgados a 0,6 kg/m³ (0,0006 g/mL).

Capítulo III

En el **Anexo No.14** se muestra un resumen de la aplicación de la Instrucción en el ensayo Densidad.

En la presente investigación no se ejecuta el apartado 1.3 “Monitoreo y evaluación periódica de la exactitud” perteneciente a la instrucción, dado que requiere ensayar regularmente patrones de chequeo en el sistema de medición analítico, para poder establecer el funcionamiento histórico del sistema en términos de exactitud, lo que estuvo afectado por la falta de patrones de chequeo como por el espacio de tiempo en que se realiza la investigación.

Debido al período de tiempo en que se enmarca la investigación no se efectúa el apartado 1.4 “Validación independiente y periódica del sistema” debido a que las muestras de control de calidad deben ser analizadas bajo la condición de ensayo a ciegas y doblemente a ciegas, donde el analista no conoce lo que está ensayando en el sistema y las muestras no pueden ser entregadas con regularidad. Además, tampoco se desarrolla el apartado 1.6 “Ensayos de Aptitud a través de participación en programas interlaboratorio” debido a que aún no se han recibido los resultados de las intercomparaciones.

Luego de implementada la instrucción se concluye que existen problemas durante la ejecución de los ensayos. Estos están dados por la falta de conocimiento de los analistas y ausencia de atención en la ejecución de los ensayos. En el **Anexo No.15** se reflejan los problemas detectados durante la implementación de la instrucción, las causas asignables y las propuestas de solución mediante un plan de mejoras, basado en la técnica de las 5Ws y 1H.

Conclusiones parciales del capítulo

- 1- Se implementó la nueva instrucción RF-GC-IT-16-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados emitidos en el Laboratorio”, aplicando métodos estadísticos que proporcionan mayor entendimiento de las causas que provocan variaciones en los resultados de ensayos, permitiendo prevenir y dar solución a los problemas derivados de esas variaciones, detectándose que los analistas evaluados no poseen en su totalidad las competencias necesarias para la realización de los ensayos, impactando en la calidad de los resultados finales.
- 2- Se proponen un grupo de acciones encaminadas al tratamiento de las deficiencias detectadas por cada uno de los ensayos, recogidas en un plan de mejoras basado en la técnica de las 5W1H.

Conclusiones



Conclusiones Generales

CONCLUSIONES GENERALES

1. A partir del diagnóstico inicial y evaluar los resultados de los ensayos de aptitud interlaboratorios en el Laboratorio Central de Ensayos Físico-Químicos del Petróleo y sus Derivados de la Unidad de Negocio Refinería de Cienfuegos, se determinan las principales deficiencias relacionadas con ello, sobresaliendo la ausencia del control interno, afectando el aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos emitidos por dicho laboratorio, así como la competitividad y credibilidad ante sus clientes.
2. A partir de los principios y requisitos establecidos en los estándares vigentes, así como los procedimientos relacionados con el enfoque estadístico del control de la calidad en los laboratorios de ensayo del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México (ININ) se reelaboró la instrucción RF-GC-IT-16-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos emitidos en el Laboratorio” que con su implementación contribuye a la evaluación y aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayos emitidos en el Laboratorio Central de Ensayos Físico-Químicos del Petróleo y sus derivados de la Unidad de Negocio Refinería.
3. El conjunto de acciones propuestas para el aseguramiento de la calidad en los ensayos Punto de Humo, Punto de Congelación, Azufre por Rayos X, Acidez y Densidad facilitan la corrección de las principales deficiencias detectadas durante la implementación de la instrucción RF-GC-IT-16-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos emitidos en el Laboratorio”, así como a plantear el compromiso de la dirección y la capacitación a los analistas como elementos distintivos a considerar para el aseguramiento de la calidad.

Recomendaciones



Recomendaciones

RECOMENDACIONES

- Continuar con la implementación de la instrucción RF-GC-IT-16-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos emitidos en el Laboratorio” en el resto de los ensayos que en el Laboratorio se realizan, para lograr un mejoramiento continuo en la labor que desempeñan, así como su futura acreditación por parte de la Órgano Nacional de Acreditación de la República de Cuba (ONARC).
- Continuar promoviendo la formación y concientización de los trabajadores sobre el aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos emitidos en el Laboratorio.

Bibliografía



Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

- ASTM. (2011). NC ASTM D 6792:2011 Industria del petróleo-Práctica estandarizada para Sistemas de Calidad en Laboratorios de Ensayos de productos del Petróleo y Lubricantes. Oficina Nacional de Normalización.
- ASTM. (2012). NC ASTM D 6699:2012 Practica estándar para la aplicación del aseguramiento estadístico de la calidad y técnicas de gráficos de control para evaluar el desempeño del sistema analítico de medición. Oficina Nacional de Normalización.
- Cambrá Díaz, A. (20014). *Mejora de la gestión de las mediciones en el proceso de Hidrofinación del Diesel en la Unidad de Negocios Refinería de Cienfuegos*. (Trabajo de Diploma) Universidad de Cienfuegos, Cuba.
- Carvajal, Y, & Kottow, M. (2012). Metrología de la incertidumbre: un estudio de las estadísticas vitales en Chile y Brasil.
- Castañeda Cano, I., & González Rey, G. (2007). La normalización técnica global como instrumentación principal para asegurar la aplicación de la ciencia y tecnología al progreso de la industria y el comercio. Ingeniería Mecánica.
- Cátedra de Calidad Metrología y Normalización. (2011). *Materiales del Programa de Maestría en Gestión de la Calidad y Ambiental*. La Habana, Cuba: Universidad de La Habana.
- Crosby, P. . (1979). *Quality is free*. New York, USA: McGraw-Hill.
- Crosby, P. . (1994). *Completeness. Calidad total para el siglo XXI*. México: McGraw Hill.
- Deming, W. . (1989). *La salida de la crisis. Calidad, productividad y competitividad*. Madrid, España: Díaz de Santos.
- Domínguez Fragas, L. (2008, febrero 2). Propuesta de procedimiento de costos de la calidad en Audita S.A Sucursal Cienfuegos. Recuperado de www.eumed.net

Bibliografía

- Escalona Oro M. (2006). Validación de métodos de laboratorio clínico. Recuperado de <http://www.labnutricion.cl/validacion.htm>
- EURACHEM CITAC Working Group. (1998). Quality Assurance for Reserach and Development and Non-Routine Analysis (Internet Edition).
- European Association of National Metrology Institutes.(s. f.). Boletín de EURAMET. (8).
- Feigenbaum, A. . (1971). *Control total de la calidad*. Habana, Cuba: Revolucionaria.
- Feigenbaum, A. .(1997). Changing concepts and management of quality world wide.
- Fernández Cao, E. (2003). *La calidad y la cultura de la calidad*. La Habana. Cuba: Universidad de La Habana.
- Fernández Rodríguez, H. N. (2014). *La normalización, metrología y calidad*. Conferencia de actualización, Escuela Superior de Cuadros del Estado y el Gobierno. La Habana, Cuba.
- G. y. Asociados. (2016, Abril). Los siete principios de gestión de la calidad según ISO 9001:2015. Recuperado de www.qualired.com
- Galvani, L. R, & Carpinetti, L. C. (2013). Análise comparativa da aplicação do programa Seis Sigma em processos de manufatura e serviços. *Produção*, 23, 695–704.
- González Camps, A, & Reyes Ponce, Y. (2014a). *Sistema de gestión de las mediciones para los laboratorios farmacéuticos NOVATEC*. La Habana.
- González Camps, A, & Reyes Ponce, Y. (2014b). *Sistema de gestión de las mediciones para los laboratorios farmacéuticos NOVATEC*. La Habana.
- Guerra Bretaña, R. M, & Meizoso Valdés, M. C. (2012). *Gestión de la Calidad. Conceptos, modelos y herramientas*. La Habana, Cuba: Editorial UH.
- Gutiérrez, H. (1996). *Calidad total y productividad*. México: McGraw-Hill.

Bibliografía

- Gutiérrez Pulido, H., & de la Vara Salazar, R. (2004). *Control Estadístico de la Calidad y Seis Sigma*. México.
- ILAC. (s. f.). Recuperado de www.ilac.org
- Ishikawa, K. (1988). *¿Qué es el control total de la calidad?: La Modalidad Japonesa*. La Habana, Cuba.
- ISO. (2006). NC-ISO 17025: 2006. Requisitos generales para la competencia de los Laboratorios de Ensayo y de Calibración. Oficina Nacional de Normalización.
- ISO. (2007). NC-ISO 10012 2007. Sistemas de gestión de las mediciones. Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición. Oficina Nacional de Normalización.
- ISO. (2015a). NC ISO 9000: 2015 Sistemas de gestión de la calidad-fundamentos y vocabulario. Oficina Nacional de Normalización.
- ISO. (2015b). NC ISO 9001:2015 Sistemas de gestión de la calidad-requisitos. Oficina Nacional de Normalización.
- Juran, J. . (1993). *Manual de control de la calidad*.
- Lama, C. (2011). La Importancia de la Gestión de la Calidad. Recuperado de www.deproimca.com
- León Ávila, B. (2015). La importancia de la Calidad en las Empresas. Recuperado de www.emprendices.co
- Llamosa, L. E., Milton, F., & Villareal, C. (2011). La importancia de la metrología como tema transversal en la formación en ciencias básicas. (Scientia Et Technica, pp. 158-162).
- Marín Rodríguez, M. A. (2015). *Evaluación de la incertidumbre de medición en los sistemas de medición fiscal y transferencia de custodia en la Unidad de Negocio Refinería de Cienfuegos* (Tesis de Grado). Universidad de Cienfuegos, Cienfuegos.

Bibliografía

- Marsán Castellanos. (2011). *Organización del trabajo* (Vol. I y II). Ciudad de la Habana, Cuba: Félix Varela.
- Martín Gavilán, C. (2008). *La gestión de la calidad y la evaluación de los servicios bibliotecarios*.
- Martínez Hernández, T. (2014). *Mejora de la gestión de las mediciones en el proceso de recepción, manipulación y entrega de gas licuado del petróleo en la Unidad de Negocio Refinería*. (Tesis de Grado). Universidad de Cienfuegos, Cuba.
- Moreno-Luzón, M. ., Peris, F. ., & González, T. (2011). *Gestión de la Calidad y Diseño de Organizaciones*.
- Muñoz Caballero, U.J. (2006). *Aseguramiento metrológico y trazabilidad en la industria en la industria del gas licuado del petróleo* (Tesis de Grado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- NC. (2004). NC 376:2004 Terminología sobre Laboratorios Clínicos y Diagnosticadores. Oficina Nacional de Normalización.
- Niemczewska Wójcik, M, Sladek, J, Tabaka, M, & Wójcik, A. (2014). Product quality assessment- Measurement and analysis of surface topography. *Metrology and Measurement Systems* (pp. 271-280).
- OIML. (1995). *NC OIML V2: 1995. Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos fundamentales y generales y términos asociados*. La Habana, Cuba: Oficina Nacional de Normalización.
- ONARC. (s. f.). Recuperado de <http://www.onarc.cubaindustria.cu>
- Oramas Pérez, A. (2014). *Calibración y verificación: ¿Qué tan útiles y compatibles son?* La Habana.

Bibliografía

- Osorio Gómez, J. C., Díaz Mosquera, E, & Garro Astudillo, K. (2010). Modelo multicriterio para determinar el beneficio derivado de la implementación de un sistema de gestión de calidad según la norma ISO 9001:2000. *Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia*, 119-127.
- Ospina Gutiérrez, L.M, Botero Arbeláez, M, & Mendoza Vargas, J.A. (2008). Importancia de la metrología al interior de las empresas para el aseguramiento de la calidad (Scientia Et Technica, pp. 289-292).
- Reyes Ponce, Y. (2013). *Metrología y las formas de empleo no estatal*. La Habana.
- Reyes Ponce, Y. (2014). *Metrología y Globalización*. La Habana.
- Reyes Ponce, Y, Álvarez Vasallo, L, & Hernández Leonard, A. R. (s. f.). Importancia de la metrología y su repercusión en el desarrollo. *Revista Anales de la Academia de Ciencias de Cuba*, . 1, 1-6.
- Reyes Ponce, Y., & Hernández Leonard, A. R. (2014). Instituto Nacional de Investigaciones en Metrología: Cincuenta años de aseguramiento a la economía cubana. *Normalización*, 3, 6–13.
- Reyes Ponce, Y, Hernández Leonard, A. R, & Hernández Ruíz, A. D. (2009). *Metrología para la Vida*. La Habana, Cuba: Editorial Científico-Técnica.
- Rodríguez-Benavides, G., & Blanco-Sáenz, R. (2001). Aseguramiento de la calidad analítica y norma ISO 17025 en laboratorios clínicos y químicos. 22. San José.
- Romero, A. L. (2007, febrero 2). Evolución de la calidad, ISO 9000 y otros conceptos de calidad. Recuperado de <http://www.gestiopolis.com/evolucion-de-la-calidad-iso-9000-y-otros-conceptos-de-calidad>
- Romero Lau, I. (2011). *Implantación de un procedimiento para el mejoramiento de la calidad de los componentes que conforman el racor en la UEB de Mangueras Hidráulicas de la Empresa Oleo-hidráulica Cienfuegos* (Tesis de Maestría). Universidad de Cienfuegos. Cienfuegos.

Bibliografía

- Sardiñas Peña, O, & Hernández Peñalver, M.T. (2002). *Aseguramiento de la calidad en un laboratorio acreditado. Instituto Nacional de Higiene, Epidemiología y Microbiología. Ciudad de la Habana.*
- Sargent., M. (1997). «Revision of the VAM Principles». *Vam Bulletin. Laboratory of The Government Chemist. Queens Road Teddington Middlesex.*
- Tsai, C. J, & Aggarwal, S. G. (2013). Overview of the Gas and Aerosol metrology. *MAPAN-Journal of Metrology Society of India.*
- Yacuzzi, E. (2016, marzo 3). ¿Tiene relevancia la gestión de calidad total? Reflexiones a la luz de las ideas de sus fundadores. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10419/84305>
- Yvonne Coleman, S. (2013). En Statistical thinking in the quality movement ± 25 years. *The TQM Journal* (pp. 597-605).
- Zawiah MdDawa, S, Yusuf, K, Abdul Rashid, S.H, MdShalahim, N.S, Suliani Abdullah, N, & MohdKamil, N.S. (2015). Determination of the significant anthropometry dimensions for user-friendly designs of domestic furniture and appliances –Experience from a study in Malaysia. *Measurement*, 205–215.

Anexos



ANEXOS

Anexo 1

Empresas certificadas en Cuba por el ONARC hasta la fecha

Fuente: Órgano Nacional de la República de Cuba (ONARC), 2016.

Tabla: Empresas Certificadas en Cuba.

No	Nombre	Tipo	Fecha V.I.	Fecha V.F.
1	Laboratorio de Ensayos para el Control de la Calidad de los Alimentos. CENLAC	ENSAYO	15-07-2014	15-07-2018
2	Organismo de inspección ONIE Dirección Provincial La Habana	INSPECCION	13-12-2016	02-10-2017
3	Laboratorio de Supervisión de la Calidad	ENSAYO	06-11-2015	06-11-2019
4	Organismo de Inspección ONIE Dirección Provincial Holguín	INSPECCION	13-12-2016	28-03-2018
5	Laboratorio Secundario de Calibración Dosimétrica	CALIBRACION	29-01-2016	29-01-2020
6	Departamento de Inspección y Supervisión. OTN Camagüey	INSPECCION	30-01-2017	27-10-2018
7	Departamento de Inspección y Supervisión. OTN Holguín	INSPECCION	30-01-2017	29-06-2019
8	Laboratorio de Vigilancia Radiológica Ambiental	ENSAYO	26-12-2014	26-12-2018
9	Departamento de Inspección y Supervisión. OTN Villa Clara	INSPECCION	30-01-2017	22-07-2019
10	Organismo de Inspección ONIE Dirección Provincial Stgo de Cuba	INSPECCION	13-12-2016	30-10-2019
11	Laboratorio de Dosimetría Externa	ENSAYO	28-12-2015	28-12-2019
12	Laboratorio Dirección Territorial Villa Clara	ENSAYO	15-04-2013	15-04-2017

Anexos

13	Laboratorio Dirección Territorial Santiago de Cuba	ENSAYO	11-06-2013	11-06-2017
14	Laboratorio Centro Territorial de Metrología. Villa Clara	CALIBRACION	02-03-2015	02-03-2019
15	Centro Territorial de Metrología Holguín	CALIBRACION	02-03-2015	02-03-2019
16	Centro Territorial de Metrología Santiago de Cuba	CALIBRACION	22-07-2015	22-07-2019
17	Laboratorio Dirección Territorial Camaguey	ENSAYO	09-01-2015	09-01-2019
18	Laboratorio Química Ambiental. CEINPET	ENSAYO	27-10-2014	27-10-2018
19	UEB. Laboratorio de Tropicalización, LABET	ENSAYO	22-07-2015	22-07-2019
20	Laboratorio de ensayos	ENSAYO	18-02-2015	18-02-2019
21	Laboratorio Provincial de Metrología Matanzas	CALIBRACION	17-04-2013	17-04-2017
22	Laboratorio de Calibración. UEB ATI Villa Clara.	CALIBRACION	02-03-2015	02-03-2019
23	Laboratorio de calibración UEB ATI Santiago de Cuba.	CALIBRACION	27-10-2014	27-10-2018
24	Laboratorio Antidoping	ENSAYO	06-11-2013	06-11-2017
25	Laboratorio de Pinturas y Barnices	ENSAYO	13-05-2015	13-05-2019
26	Departamento de Metrología de Radionúclidos	CALIBRACION	11-06-2013	11-06-2017
27	Laboratorio de Calibración de Instrumentos Eléctricos. Granma.	CALIBRACION	10-06-2014	10-06-2018
28	Laboratorio de Metrología. SERCONI	CALIBRACION	06-11-2013	06-11-2017
29	Laboratorio Dirección Territorial Holguín	ENSAYO	21-11-2016	21-11-2020

Anexos

30	Laboratorio de Calibración de Contadores de Energía Eléctrica Santiago de Cuba	CALIBRACION	27-10-2014	27-10-2018
31	Laboratorio de Contadores de Energía Eléctrica. Empresa Eléctrica Holguín.	CALIBRACION	15-04-2013	15-04-2017
32	Laboratorio UEB Ronera Santiago de Cuba.	ENSAYO	06-11-2013	06-11-2017
33	Laboratorio de Ensayos Ambientales, CEAC, Cienfuegos	ENSAYO	11-06-2013	11-06-2017
34	UEB Laboratorio de Combustibles. Refinería Níco López	ENSAYO	02-03-2015	02-03-2019
35	Laboratorio de Contadores de Energía Eléctrica. EPEM	CALIBRACION	10-06-2014	10-06-2018
36	Laboratorio de metrología MYCRÓN	CALIBRACION	14-03-2016	14-03-2020
37	Centro Territorial de Metrología Cárdenas	CALIBRACION	11-06-2013	11-06-2017
38	Laboratorio UEB Destilería	ENSAYO	30-09-2016	30-09-2020
39	Laboratorio UEB Ronera Cárdenas	ENSAYO	06-11-2013	06-11-2017
40	Laboratorio UEB de Análisis y Servicios Técnicos Ciudad Habana	ENSAYO	10-06-2014	10-06-2018
41	Laboratorio UEB de Análisis y Servicios Técnicos de Las Tunas	ENSAYO	30-06-2016	30-06-2020
42	Laboratorio Químico	ENSAYO	06-05-2016	06-05-2020
43	Grupo de Laboratorios UIC Villa Clara	ENSAYO	21-11-2016	21-11-2020
44	Laboratorio de Ensayos Ronera Central	ENSAYO	13-05-2015	13-05-2019
45	Laboratorio Metrológico de la Central Termoeléctrica Habana Este	CALIBRACION	29-01-2016	29-01-2020
46	Laboratorio de Calidad	ENSAYO	14-03-2016	14-03-2020
47	Laboratorio Carúpano	ENSAYO	15-04-2013	15-04-2017

Anexos

48	Laboratorio Guayabal	ENSAYO	15-04-2013	15-04-2017
49	Laboratorio Ensayos y Control de Azúcar y Derivados (LECAD)	ENSAYO	15-04-2013	15-04-2017
50	Unidad de Proyecto Laboratorio	ENSAYO	11-06-2013	11-06-2017
51	Laboratorio de Calibración y Ensayos.	CALIBRACION	11-06-2013	11-06-2017
52	Laboratorio de Calibración de CEE	CALIBRACION	11-06-2013	11-06-2017
53	Laboratorio de Control de la Calidad	ENSAYO	10-09-2013	10-09-2017
54	Laboratorio Integral de Materiales de la Construcción	ENSAYO	02-10-2013	02-10-2017
55	Laboratorio de Residuos y Contaminación Ambiental LARCA	ENSAYO	30-12-2013	30-12-2017
56	Laboratorio de Mecánica de suelos. UIC Cienfuegos	ENSAYO	30-12-2013	30-12-2017
57	LABORATORIO CENTRAL	ENSAYO	28-03-2014	28-03-2018
58	Laboratorio de Metrología Oriente	CALIBRACION	10-06-2014	10-06-2018
59	Laboratorio de ensayos. ECC Holguín	ENSAYO	27-10-2014	27-10-2018
60	Laboratorio de Calibración de Contadores de Energía Eléctrica. Granma.	CALIBRACION	10-06-2014	10-06-2018
61	Laboratorio UEB de Análisis y Servicios Técnicos. Pinar del Río	ENSAYO	10-06-2014	10-06-2018
62	Laboratorio de Materiales	ENSAYO	15-07-2014	15-07-2018
63	Centro Metrológico Cubana de Aviación S.A.	CALIBRACION	15-07-2014	15-07-2018
64	Laboratorio de ensayos UEB Análisis y Servicios Técnicos Santiago de Cuba	ENSAYO	18-02-2015	18-02-2019
65	Laboratorio de Agua y Aguas Residuales(LAGUAZUR)	ENSAYO	02-03-2015	02-03-2019

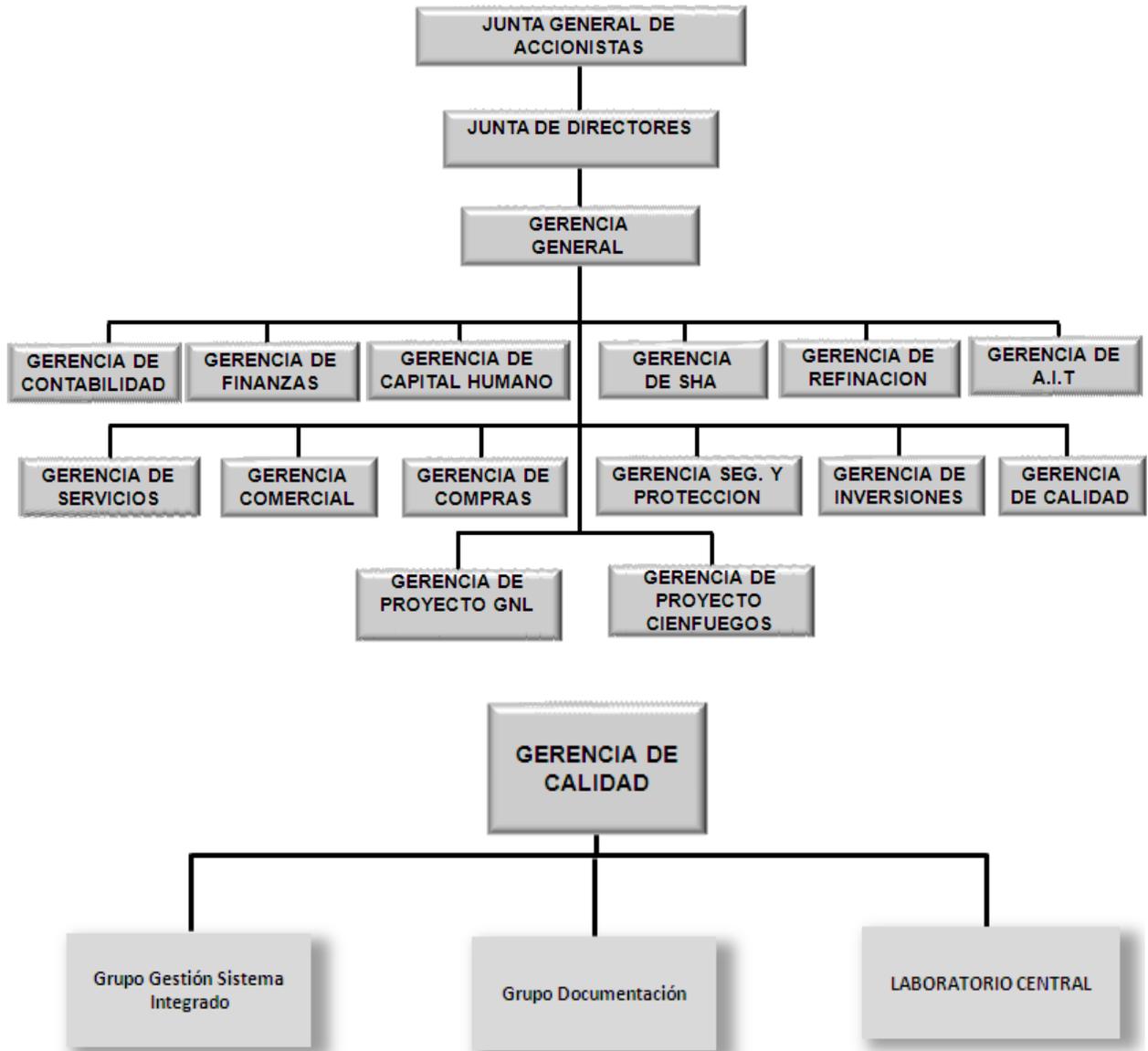
Anexos

66	Laboratorio de Calibración de Contadores de Energía Eléctrica Guantánamo	CALIBRACION	29-06-2015	29-06-2019
67	Laboratorio de Calibración de Contadores de Energía Eléctrica Cienfuegos	CALIBRACION	06-11-2015	06-11-2019
68	Laboratorios de Control de la Calidad	ENSAYO	20-11-2015	20-11-2019
69	Centro Territorial Metrológico (CTM) EMPet Ciudad Habana	CALIBRACION	20-11-2015	20-11-2019
70	UEB de Análisis y Servicios Técnicos Granma	ENSAYO	29-01-2016	29-01-2020
71	UEB de Análisis y Servicios Técnicos Mayabeque	ENSAYO	29-01-2016	29-01-2020
72	Laboratorio de Calibración ECC Guantánamo	CALIBRACION	06-05-2016	06-05-2020
73	Laboratorio de Calibración de Contadores de Energía Eléctrica Ciego de Ávila.	CALIBRACION	06-05-2016	06-05-2020
74	Laboratorio de ensayos UIC Pinar del Río	ENSAYO	30-09-2016	30-09-2020
75	Laboratorio UEB Análisis y Servicios Técnicos Sancti Spiritus	ENSAYO	30-09-2016	30-09-2020
76	Laboratorio de Calibración de Contadores de Energía Eléctrica	CALIBRACION	21-11-2016	21-11-2020

Anexo No.2

Organigrama de la Empresa.

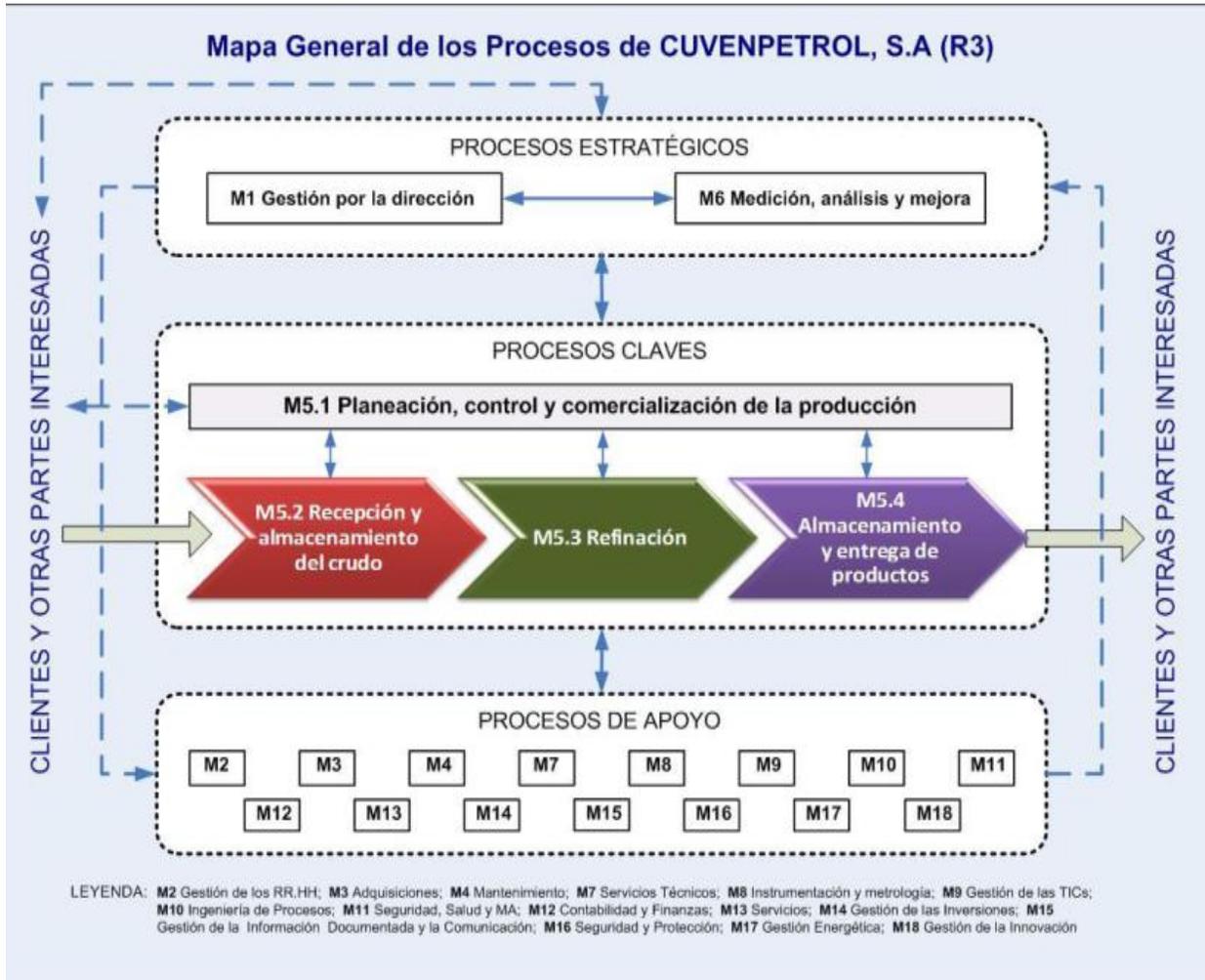
Fuente: Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos”



Anexo No.3

Mapa de proceso de la Refinería “Camilo Cienfuegos”

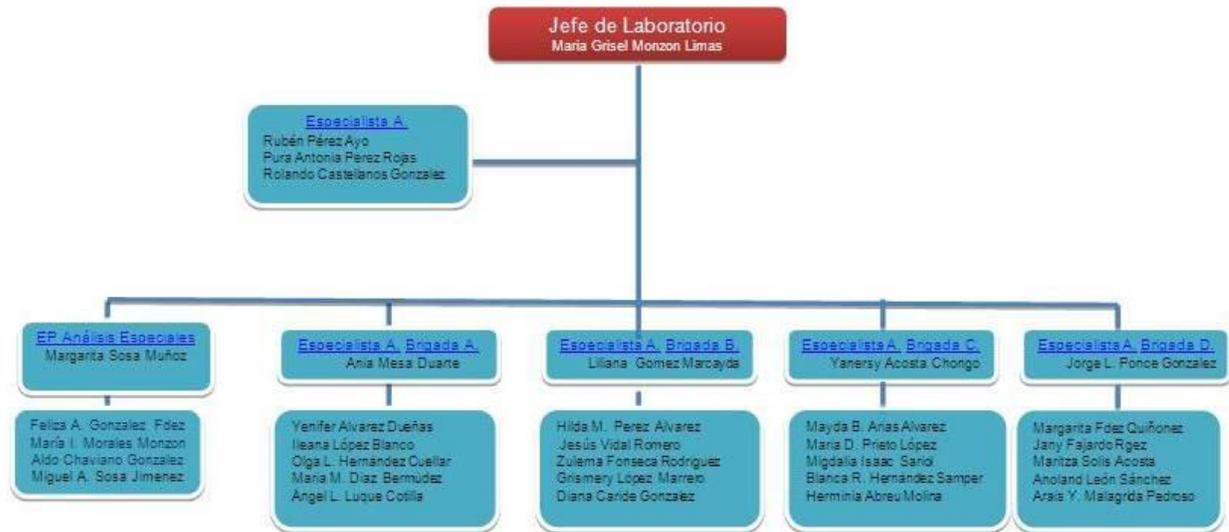
Fuente: Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos”



Anexo No.4

Organigrama del laboratorio Central

Fuente: Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos”



Anexo No.5

Ficha del proceso del Laboratorio.

Fuente: Elaboración propia

PROCESO: Seguimiento y Medición del Producto (Laboratorio Central)	Propietario: Jefe del Laboratorio
<p>Misión: Brindar servicio de ensayos, cumpliendo con el gráfico de control analítico acordado en la empresa y especificaciones definidas en el catálogo de productos de CUPET, siguiendo sus métodos y los métodos detallados en la filosofía de control de las plantas. Asegurar la confiabilidad de los resultados de los ensayos solicitados, cumpliendo y controlando las políticas y procedimientos establecidos. Emitir informe de ensayos.</p>	
<p>Documentación:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ UV-RH-P-00-03 “Procedimiento para la planificación, ejecución y control de la capacitación de los recursos humanos” ▪ RF-GC-IT-13-01 “Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados emitidos en el laboratorio” ▪ RF-GC-P-13-05 “Procedimiento para el control de los dispositivos de seguimiento y medición” ▪ RF-GC-IT-16-02 “Instrucción para la manipulación y almacenamiento de los materiales de referencia en el Laboratorio” ▪ RF-GC-IT-16-04 “Instrucción para la manipulación de los objetos de ensayo e informe de resultados” ▪ RF-GC-IT-16-06 “Instrucción para la validación de métodos de ensayos en el Laboratorio” ▪ RF-GC-IT-16-07 “Instrucción para la estimación de la incertidumbre en los resultados emitidos por el laboratorio” ▪ RF-GC-IT-16-08 “Instrucción para el mantenimiento y control de los equipos del Laboratorio Químico” ▪ RF-DAIT-PL-04-01 “Política General de Seguridad” ▪ RF-DAIT-PL-04-15 “Política de salvaguarda de información” 	

Anexos

- NC ISO/IEC 17025:2006 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración”

Alcance:

- **Empieza:** Con la entrada de la muestra
- **Incluye:** Realización de ensayos a las muestras
- **Termina:** Informe de Ensayos

Entradas:

- Resoluciones, normas relacionadas con la empresa y el laboratorio
- Medios de protección contra incendios.
- Medios de protección personal.
- Muestras
- Registro de recepción de muestras
- Registros de muestras para retener

Proveedores:

- Junta de Directores
- Gerencia de Compras
- Seguridad, Higiene y Ambiente (SHA)
- Plantas de procesos
- Movimiento de Crudo y Producto (MCP)

Salidas:

- Libro de cálculo y reporte de ensayo
- Informe de los resultados ensayos
 - Informe de resultados de ensayos de Producciones en Procesos
 - Informe de Resultados de Producciones Intermedias
 - Informe de Resultados de Producciones Terminadas
- Registro de entrega de informe de ensayo

Anexos

Partes interesadas:

- Despacho Central
- Plantas de Procesos
- Movimiento de Crudo y Producto (MCP)
- Sector Energético
- Gas Licuado del Petróleo (GLP)
- Servicios Portuarios
- Planta de Tratamiento de Residuales (PTR)
- Ingeniería de Procesos (Dirección Técnica)
- Grupo Control de la Calidad

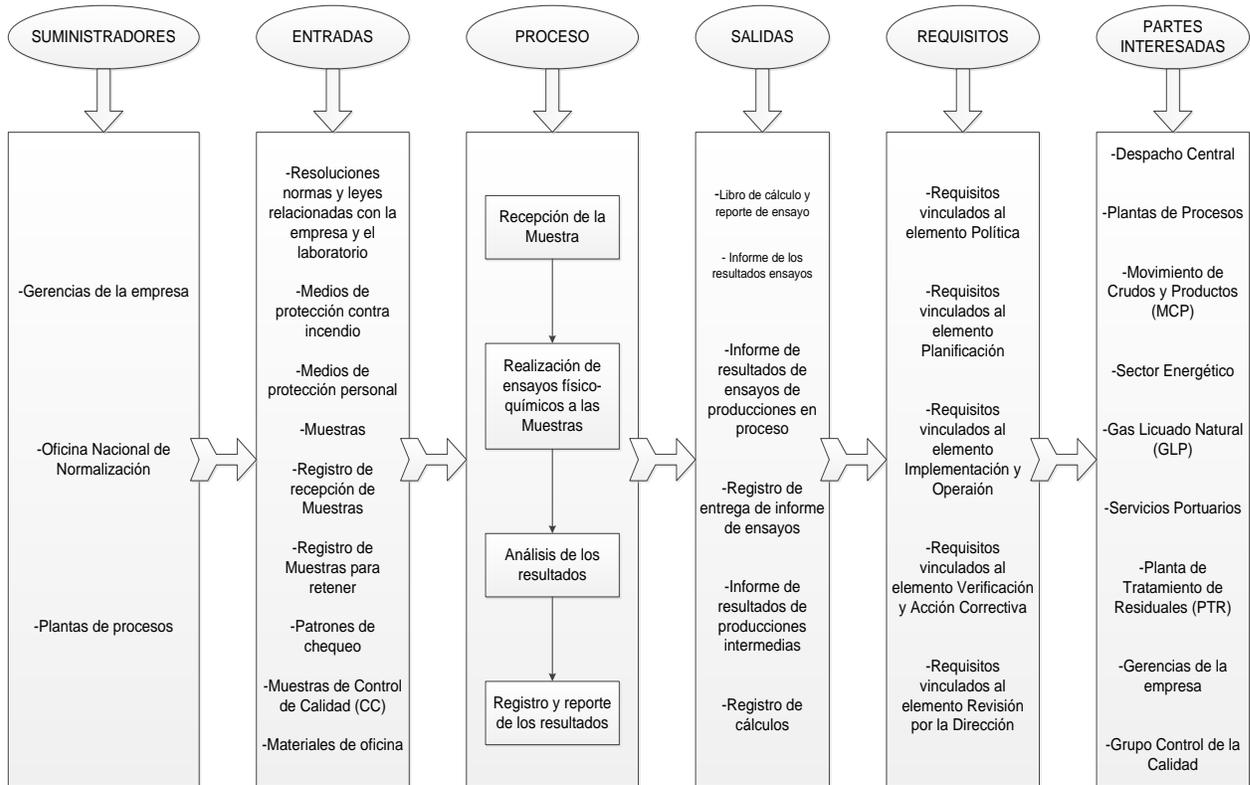
Inspecciones:

- Primer Nivel ()
- Segundo Nivel ()
- Tercer Nivel ()

Anexo No.6

Mapa SIPOC del Laboratorio Central de Ensayos de la Unidad de Negocio Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos”.

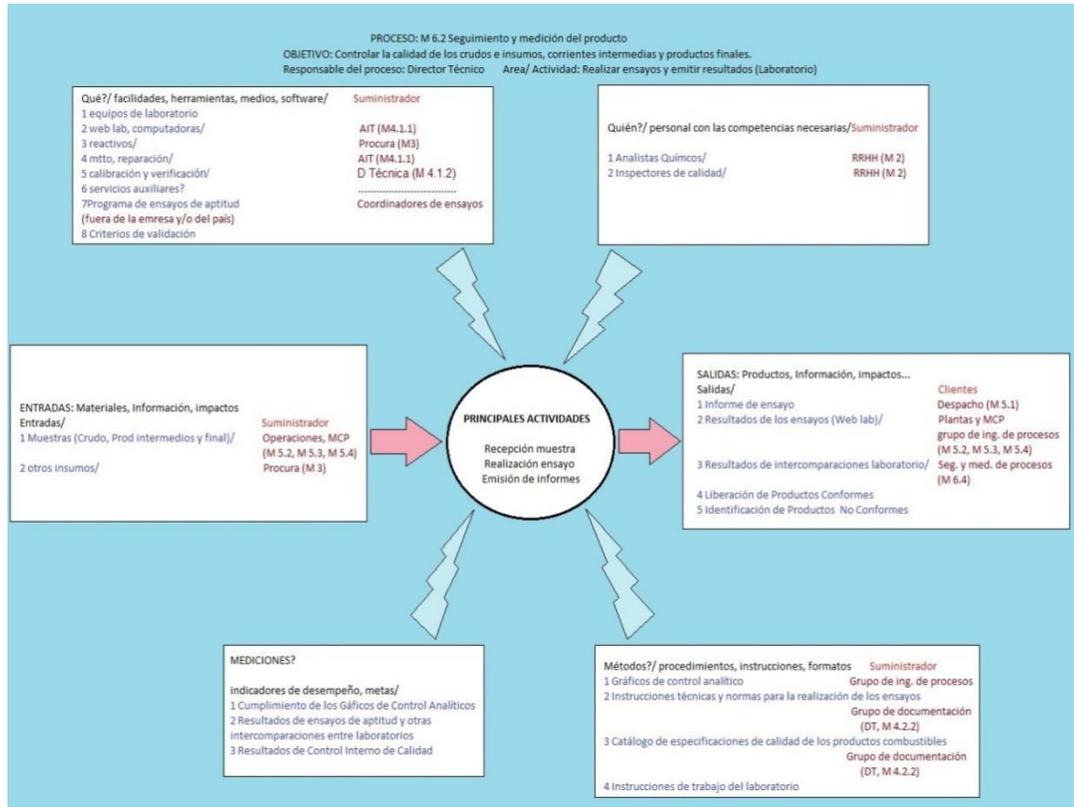
Fuente: Elaboración propia.



Anexo No.7

Diagrama de tortuga para el análisis del proceso del Laboratorio Central.

Fuente: Refinería “Camilo Cienfuegos”.



Anexo No.8

Método para el cálculo del coeficiente de competencia de los expertos.

Fuente: (Cortés e Iglesias, 2005).

Para seleccionar los expertos de acuerdo al criterio de Cortés e Iglesias (2005), se debe:

- 1- Elaborar una lista de candidatos que cumplan con los requisitos predeterminados de experiencia, años de servicio, conocimientos sobre el tema.
- 2- Determinar el coeficiente de competencia de cada experto.

Este último paso permite asegurar que los expertos que se consultan verdaderamente pueden aportar criterios significativos respecto al tema objeto de estudio.

El coeficiente de competencia de los expertos, según exponen Cortés e Iglesias (2005), se calcula a partir de la aplicación del cuestionario general que se muestra a continuación:

Cuestionario para la determinación del coeficiente de competencia de cada experto.

Fuente: Cortés e Iglesias (2005)

Nombre y Apellidos:

- 1- Autoevalúe en una escala de 0 a 10 sus conocimientos sobre el tema que se estudia.
- 2- Marque la influencia de cada una de las fuentes de argumentación siguientes:

Fuentes de Argumentación	Alto	Medio	Bajo
Análisis teóricos realizados por usted			
Experiencia obtenida			
Trabajos de autores nacionales que conoce			
Trabajos de autores extranjeros que conoce			
Conocimientos propios sobre el estado del tema			
Su intuición			

Se utiliza la fórmula siguiente:

Anexos

$$K_{comp.} = \frac{1}{2} (K_c + K_a)$$

Dónde:

K_c: Coeficiente de Conocimiento: Se obtiene multiplicando la autovaloración del propio experto sobre sus conocimientos del tema en una escala del 0 al 10, por 0,1.

K_a: Coeficiente de Argumentación: Es la suma de los valores del grado de influencia de cada una de las fuentes de argumentación con respecto a una tabla patrón, se emplea en esta investigación la siguiente tabla:

Fuentes de Argumentación	Alto	Medio	Bajo
Análisis teóricos realizados por usted	0,3	0.2	0.1
Experiencia obtenida	0.5	0.4	0.2
Trabajos de autores nacionales que conoce	0.05	0.04	0.03
Trabajos de autores extranjeros que conoce	0.05	0.04	0.03
Conocimientos propios sobre el estado del tema	0.05	0.04	0.03
Su intuición	0.05	0.04	0.03

Dados los coeficientes K_c y K_a se calcula para cada experto el valor del coeficiente de competencia K_{comp} siguiendo los criterios siguientes:

- La competencia del experto es ALTA si $K_{comp} > 0.8$
- La competencia del experto es MEDIA si $0.5 < K_{comp} \leq 0.8$
- La competencia del experto es BAJA si $K_{comp} \leq 0.5$

Anexo No.9

Instrucción para el aseguramiento de la calidad de los resultados de los ensayos emitidos en el Laboratorio.
Fuente: Elaboración propia

 Cupét <small>UNIÓN CubaPetróleo</small>	Código de la Información Documentada	Versión	Páginas
	RF-GC-IT-17-01	05	1 de 32

1. **Objetivo y Alcance:** La presente instrucción tiene como objetivo definir los métodos estadísticos a utilizar en el laboratorio para asegurar la validez de los resultados emitidos en los diferentes ensayos y/o calibraciones que se realizan y la evaluación del trabajo del técnico.
2. **Siglas y Definiciones:**
 - 2.1. Material de referencia: puede ser una muestra de control de calidad, un patrón de chequeo o una muestra circulada para la intercomparación como parte de un programa interlaboratorio o ensayo de aptitud. Esta última muestra puede ser usada siempre que la desviación estándar de la ronda del programa interlaboratorio no sea estadísticamente mayor que la desviación estándar de la reproducibilidad del método de ensayo. **NC ASTM 6299**
 - 2.2. Muestra de control de calidad (CC): para uso de programas de aseguramiento de la calidad para determinar y monitorear la precisión y estabilidad de un sistema de medición, un material estable y homogéneo que tenga propiedades físicas o químicas, o ambas, similar a aquellas de muestras típicas ensayadas por el sistema analítico de medición. El material es debidamente almacenado para asegurar la integridad de la muestra, y está disponible en cantidad suficiente para ensayo repetido en un periodo largo de tiempo. **NC ASTM 6299**
 - 2.3. Patrón de chequeo: en ensayo de CC, un material que tenga un valor de referencia aceptado usado para determinar la exactitud de un sistema de medición. **NC ASTM 6299**
 - 2.4. Precisión: grado de concordancia entre los resultados de ensayos independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas. **NC ISO 3534**

Anexos

- 2.5.** Exactitud: proximidad de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado **NC ISO 3534**
- Nota: la exactitud es un concepto cualitativo y no es posible medirlo sino a través de la precisión y de la veracidad.
- 2.6.** Veracidad (Justeza): grado de concordancia entre el valor promedio obtenido en una larga serie de resultados de ensayo y el valor de referencia aceptado. Es expresada usualmente en términos de sesgo. **NC ISO 3534**
- 2.7.** Sesgo: diferencia entre una media de una población de resultados de ensayos y un valor de referencia aceptado. **NC ASTM 6299**
- 2.8.** Condiciones de Repetibilidad: es la precisión con que los resultados independientes se obtienen con el mismo método, en unidades de ensayos idénticas, el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y durante cortos intervalos de tiempo. **NC ISO 3534**
- 2.9.** Condiciones de Reproducibilidad: precisión bajo condiciones donde los resultados de ensayos se obtienen con el mismo método sobre unidades de ensayo idénticas en diferentes laboratorios, con diferentes operadores, usando equipos diferentes. **NC ISO 3534**
- 2.10.** Sometimiento a ciegas: sometimiento de una muestra de CC o patrón de chequeo a análisis sin revelar el valor esperado a la persona que realiza el ensayo. **NC ASTM 6299**
- 2.11.** Sometimiento doblemente a ciegas: sometimiento de una muestra de CC o patrón de chequeo a análisis sin revelar el estatus de muestra de CC o de patrón de chequeo y el valor esperado a la persona que realiza el ensayo. **NC ASTM 6299**
- 2.12.** Precisión in situ (R'): valor por debajo del cual la diferencia absoluta entre dos resultados de ensayos individuales obtenidos bajo condiciones de precisión in situ puede esperarse que ocurra con una probabilidad de aproximadamente 0.95 (95%). Es definida como 2.77 veces la desviación estándar de los resultados obtenidos bajo condiciones de precisión in situ. **NC ASTM 6299**
- 2.13.** Condiciones de precisión in situ: bajo las cuales los resultados de ensayos son obtenidos por uno o más operadores en un solo sitio practicando el mismo método de ensayo en un solo sistema de medición, el cual puede comprender múltiples

Anexos

instrumentos, usando porciones de muestras de ensayo tomadas aleatoriamente de la misma muestra de material, durante un periodo largo de tiempo que abarque al menos un intervalo de 15 días. **NC ASTM 6299**

- 2.14.** VRA: valor de referencia aceptado: un valor que sirve como una referencia acordada para la comparación y que es derivado como (1) un valor teórico o establecido, basado en principios científicos, (2) un valor asignado, basado en trabajo experimental de alguna organización nacional o internacional, o (3) un valor por consenso, basado en trabajo experimental colaborativo bajo el auspicio de un grupo científico o de ingeniería. **NC ASTM 6299**

3. Referencias:

NC ISO 17025:2006 “Requisitos generales para la competencia de los Laboratorios de ensayo y de calibración”

NC ASTM 6299:2012 “Práctica estándar para la aplicación del Aseguramiento estadístico de la calidad y técnicas de gráficos de control para evaluar el desempeño del sistema analítico de medición”.

Pro 01B del ININ “Precisión y veracidad intralaboratorio de un método de medición o ensayo. Criterio de validación”

Pro 02 del ININ “Incertidumbre de la medición en análisis químico”

Pro 04 del ININ “Análisis del comportamiento de la repetibilidad intralaboratorio”

Pro05delININ “Comparación de la desviación típica estimada con la desviación típica conocida de una población”

Pro 06 del ININ “Control del proceso de ensayo a partir de una muestra de referencia”

Pro 07 del ININ “Control del proceso de ensayo a partir de un analista de referencia”

Pro 10 del ININ “Dósimas de Grubbs y Cochran”

4. Responsabilidades:

Responsable del Grupo de Control de la Calidad:

- Elaborar el Plan Anual de Control Interno
- Preparar, identificar y entregar las muestras de control interno
- Recoger los resultados

Anexos

- Evaluar los resultados de los controles internos

5. Desarrollo:

El aseguramiento de la calidad se aplica y revisa por el Especialista de Calidad según el Plan Anual de Control Interno. Se controlan los métodos de ensayos, los procesos y los resultados de ensayos, para ello se utilizan métodos estadísticos como:

- Monitoreo de la Estabilidad y Precisión a través de ensayos de muestra de CC.
- Monitoreo y evaluación periódica del desempeño del sistema en términos de Veracidad y Precisión a través de ensayos de material de referencia
- Monitoreo y evaluación periódica de la exactitud
- Validación independiente y periódica del sistema
- Evaluación periódica de los analista a partir de un analista de referencia
- Ensayos de Aptitud a través de participación en programas interlaboratorio

5.1. Monitoreo de la Estabilidad y Precisión a través de ensayos de muestra de CC: Las porciones de ensayo de las muestras de CC de un lote específico son introducidas y ensayadas en el sistema analítico de medición de forma regular para establecer el desempeño histórico del sistema en términos de estabilidad y precisión. Los resultados de los ensayos son ploteados en gráficos de control para determinar si ha sucedido un cambio especial en el proceso o este se encuentra bajo control estadístico (proceso estable). Para ello se comprueba que no haya presencia de causas especiales o patrones no aleatorios, en caso de haberlos se realiza un análisis de las causas que motivaron este resultado y se determina la acción correctiva a seguir. En el **Anexo A** se muestra el modelo de recopilación de datos.

Interpretación de los gráficos de control y causas de inestabilidad:

Una señal de que se ha detectado una causa especial de variación (o señal de que ha habido un cambio especial en el proceso) se manifiesta cuando un punto cae fuera de los límites de control o cuando los puntos graficados en la carta siguen un comportamiento no aleatorio (por ejemplo, una tendencia a aumentar, un movimiento cíclico, etc.). En otras palabras, la carta indica que es un proceso estable (bajo control estadístico) cuando sus puntos caen dentro de los límites de control y fluctúan o varían aleatoriamente (con una apariencia errática, sin un orden) a lo ancho de la carta, con

Anexos

mayor frecuencia caen cerca de la línea central. A continuación se presentan 5 patrones para el comportamiento de los puntos en una carta, los cuales indican que el proceso está funcionando con causas especiales de variación. Esto ayuda a identificar cuando un proceso es inestable y el tipo de causas que ocasionan la correspondiente inestabilidad.

Patrón 1. Desplazamientos o cambios en el nivel del proceso.

Los criterios usuales para ver si este patrón se ha presentado son:

- Uno o más punto fuera de los límites de control
- Hay una tendencia clara y larga a que los puntos consecutivos caigan de un solo lado de la línea central (ver figura 1b). Algunas pruebas concretas son:
 - a) Ocho o más puntos consecutivos de un solo lado de la línea central
 - b) Al menos 10 de 11 puntos consecutivos caen de un mismo lado de la línea central
 - c) Por lo menos 12 de 14 puntos consecutivos ocurren por un mismo lado de la línea central

Patrón 2. Tendencias en el nivel del proceso. Consiste en una tendencia a incrementarse (o disminuirse) los valores de los puntos en la carta, (ver figura 1c). Algunas pruebas son:

- 6 o más puntos consecutivos ascendentes (o descendentes)
- Un movimiento demasiado largo de puntos hacia arriba (o abajo) de la carta de control, aunque no todos los puntos en ascenso (o descenso).

Patrón 3. Ciclos recurrentes (periodicidad). Otro movimiento no aleatorio que pueden presentar los puntos en las cartas es un comportamiento cíclico. Se puede presentar como un flujo de puntos consecutivos que tienden a crecer y luego se presenta un flujo similar pero de manera descendente y esto se repite en ciclos (ver figura 1d).

Patrón 4. Mucha variabilidad. Se manifiesta mediante la alta proporción de puntos cerca de los límites de control, a ambos lados de la línea central, y pocos o ningún punto en la parte central de la carta (ver figura 1e). Algunas pruebas son:

- 8 puntos consecutivos a ambos lados de la línea central o ninguno en la zona C
- Una imagen similar a la mostrada en la figura 1e

Anexos

Patrón 5. Falta de variabilidad (estatificación). Prácticamente todos los puntos se concentran en la parte central de la carta, es decir, que los puntos reflejen poca variabilidad o estatificación (ver figura 1f). Para detectar falta de variabilidad se tienen los siguientes criterios:

- 15 puntos consecutivos en la zona C, arriba o debajo de la línea central
- Una imagen similar a la mostrada en la figura 1f

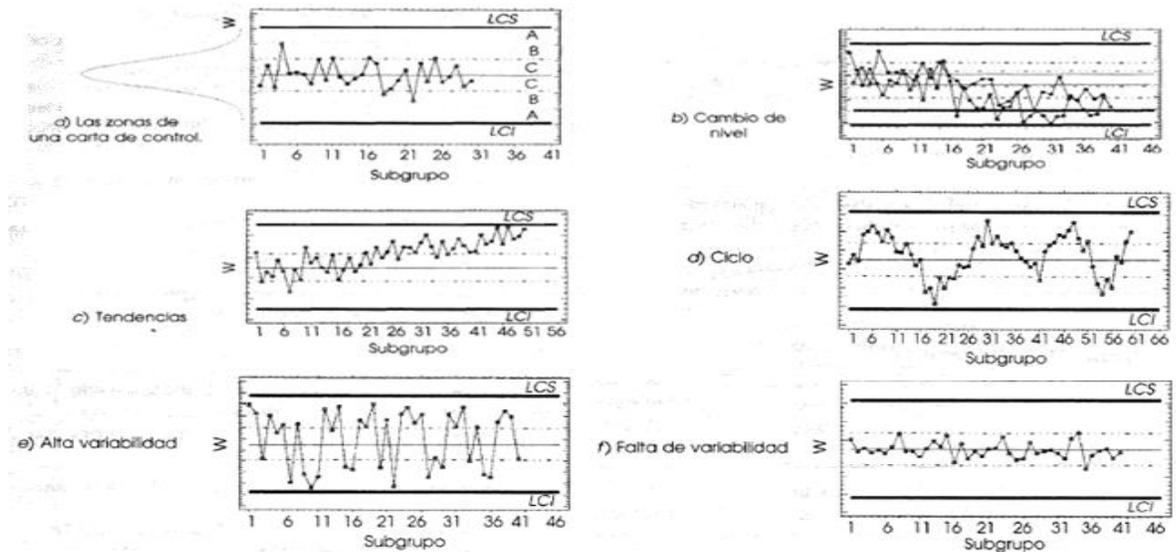


Figura 1: Zonas de una carta de control y patrones no aleatorios, que indican que algo especial está ocurriendo en el proceso. Fuente: (Gutiérrez Pulido & de la Vara Salazar, 2004)

En caso de presentarse alguno de estos patrones es necesario buscar de inmediato las causas para conocer mejor el proceso, saber que lo afecta y tomar las medidas correctivas y preventivas apropiadas. Además se calcula el índice de inestabilidad (S_t) con el objetivo de conocer que tan inestable es el proceso a partir de la siguiente fórmula:

$$S_t = \frac{\text{Número de puntos especiales}}{\text{Número total de puntos}} * 100$$

Dónde:

Número total de puntos: cantidad de puntos graficados en cierto periodo de tiempo

Anexos

Número de puntos especiales: cantidad de puntos que indicaron, en ese mismo periodo, una señal de que una causa especial ocurrió en el proceso. Serán los puntos fuera de los límites de control más los que indicaron patrones especiales no aleatorios.

El cálculo de la cantidad de puntos, incluidos en un patrón de tendencia, que se utilizan para el índice de inestabilidad se puede ejecutar como, por ejemplo: en el caso del patrón de tendencia que requiere de 6 puntos consecutivos de manera ascendente (o descendente), si se detecta una tendencia de 8 puntos de manera ascendente, entonces se contabilizaran solo 3 puntos especiales, ya que durante los primeros 5 aún no se declaraba o detectaba la tendencia. En el caso de rachas de un solo lado de la línea central, si se observan 11 puntos consecutivos por debajo de la línea central, entonces como se requieren 8 para declarar el patrón, solo se contabilizaran 4 puntos especiales (el 8, 9, 10 y 11).

Interpretación del índice de inestabilidad:

$0 \leq S_t \leq 2\%$ Estabilidad relativamente buena

$2\% \leq S_t \leq 5\%$ Estabilidad regular

$S_t > 5\%$ No hay estabilidad o el proceso es inestable

5.2. Monitoreo y evaluación periódica del desempeño del sistema en términos de Veracidad y Precisión a través de ensayos de material de referencia:

Las porciones de ensayo del material de referencia de un lote específico son introducidas y ensayadas en el sistema analítico de medición de forma regular para establecer el desempeño histórico del sistema en términos de veracidad y precisión, para ello se tienen en cuenta los pasos que a continuación se describen:

- 1- Participación de analista de experiencia con capacidad en la ejecución del método de ensayo
- 2- Establecer las condiciones materiales en cuanto a recursos tales como: reactivos, equipos, técnicas o métodos de ensayos, bajo las condiciones normales de trabajo
- 3- Comprobar físicamente con el metrólogo si los medios de medición están verificados y/o calibrados
- 4- Asegurar que cada analista emplee los mismos equipos durante las etapas de trabajo, chequeando físicamente en el laboratorio la utilización de ellos durante el ensayo

Anexos

- 5- Chequear que se cumplan las condiciones de repetibilidad durante el ensayo de cada muestra
- 6- Coordinar con el responsable de calidad el suministro oportuno de los materiales de referencia que se requieran para los ensayos
- 7- Para el desarrollo de las etapas de trabajo se tomará una muestra de referencia certificada o material homogéneo del nivel objeto del experimento, denominada en lo adelante “muestra homogénea”. La cantidad de esta muestra debe ser suficiente para realizar todas las réplicas necesarias, incluyendo una reserva de este material de no menos del 20%
- 8- De la muestra homogénea se obtendrán hasta 10 muestras (denominadas muestras idénticas) las cuales se analizarán en días diferentes y de cada una de ellas se tomarán 3 submuestras, que se distribuirán entre los analistas que ejecutan habitualmente el ensayo, los cuales realizarán 2 réplicas
- 9- Los analistas informarán al grupo de expertos los valores observados de las réplicas, además de las aclaraciones necesarias y se procederá al registro y procesamiento de los datos, de acuerdo con el modelo dado en el **Anexo B**
- 10- Se efectúa la dócima de Cochran para los recorridos de las réplicas de las muestras idénticas (**Anexo C**) para los niveles de significación del 1% y del 5% respectivamente
- 11- Se eliminan los valores de los recorridos que no cumplan con la dócima de Cochran
- 12- Se efectúa la dócima de Grubbs para un solo valor a las medias de las réplicas de las muestras idénticas (**Anexo D**) para los niveles de significación del 1% y del 5% respectivamente
- 13- Se eliminan los valores de los recorridos que no cumplan con la dócima de Grubbs
- 14- En el caso de rechazar los datos de más de dos muestras idénticas suspenda el experimento e inicie nuevamente el procedimiento, previa determinación de las causas asignables y habiendo tomado las medidas correctivas pertinentes
- 15- Cálculo de la varianza de la reproducibilidad (S_R^2) Se determina por la expresión:

$$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$$

Dónde:

Anexos

S_r^2 : Varianza de la repetibilidad

$$S_r^2 = \frac{1}{2p} \sum_{i=1}^p R_i^2$$

R_i^2 : Cuadrado del Recorrido i-ésimo

p: número de submuestras que intervienen en el experimento

S_L^2 : Varianza entre las muestras idénticas:

$$S_L^2 = S_d^2 - \frac{S_r^2}{n}$$

n: número de réplicas por submuestras

S_d^2 : Varianzas de las medias de las muestras idénticas

$$S_d^2 = \frac{\sum (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{p - 1}$$

16- Calcule las desviaciones típicas de la repetibilidad y la reproducibilidad por las expresiones:

$$S_r = \sqrt{S_r^2}$$

$$S_R = \sqrt{S_R^2}$$

17- Cálculo de los límites de repetibilidad y reproducibilidad:

Límite de repetibilidad $r = 2 * \sqrt{2} * S_r = 2.8 * S_r$

Límite de reproducibilidad $R = 2 * \sqrt{2} * S_R = 2.8 * S_R$

El límite de repetibilidad sirve para determinar si hay diferencia significativa entre dos resultados de ensayo, con una probabilidad del 95%, en condiciones de repetibilidad.

El límite de reproducibilidad nos sirve para determinar si hay diferencia significativa entre dos analistas, cuando una muestra (dos muestras idénticas) es analizada por dos analistas en condiciones de reproducibilidad.

18- Cálculo de la variabilidad del método de ensayo

a) Variabilidad de la repetibilidad:

Anexos

$$\bar{X} \pm 2 \frac{S_r}{\sqrt{n'}} \quad (\text{Para } 95\%) \quad \text{ó} \quad \bar{X} \pm 3 \frac{S_r}{\sqrt{n'}} \quad (\text{para } 99.73\%)$$

Dónde:

n' : número de réplicas por muestra, establecido por el método de ensayos

b) Variabilidad de la reproducibilidad (total)

$$\bar{X} \pm 2 \left(S_L^2 + \frac{S_r^2}{n'} \right) \text{Para } 95\% \quad \text{ó} \quad \bar{X} \pm 3 \left(S_L^2 + \frac{S_r^2}{n'} \right) \quad \text{para } 99.73\%$$

c) Incertidumbre del método (variación del método de ensayo)

Para el cálculo de la incertidumbre del método (U), se utiliza la expresión:

$$U = Z * S_{R(n')} = Z \sqrt{\left(S_L^2 + \frac{S_r^2}{n'} \right)}$$

Siendo:

Z: Estadístico de la distribución normal (según el **Pro 01B del ININ** para Z se emplea generalmente el valor de 2, correspondiente al intervalo de confianza del 95%)

$S_{R(n')}$: Desviación típica de la reproducibilidad interna del laboratorio para n'

n' : número de réplicas por muestra, establecido por el método de ensayo

S_r : Desviación típica de la repetibilidad

S_L : Desviación típica entre las submuestras

Se expresa, generalmente, para el intervalo de confianza del 95%, en este caso el cálculo es:

$$U = 2 * S_{R(n')} = 2 \sqrt{\left(S_L^2 + \frac{S_r^2}{n'} \right)}$$

El valor U representa la mitad del intervalo de incertidumbre de la medición.

Expresión de la medición de la incertidumbre en un reporte o informe de ensayo:

Nombre del analito: $\bar{X} \pm U$ (unidad)

Siendo \bar{X} el resultado final del ensayo y U la incertidumbre de la medición para n' calculada por el experimento.

Anexos

Formas de interpretar, de acuerdo a los límites de especificaciones, los resultados analíticos acompañados de los estimados de la incertidumbre de la medición (**ver figura 2**).

Caso A: Cuando el resultado de ensayo está dentro de los límites de especificación, así como el intervalo de incertidumbre, el producto cumple con la especificación.

Caso B: Cuando el resultado de ensayo está por debajo del límite superior o por encima del límite inferior, pero por un margen inferior a la mitad del intervalo de incertidumbre, no es posible declarar la conformidad basado en un nivel de confianza del 95%. Sin embargo, el resultado indica que la conformidad es más probable que la no conformidad.

Caso C: Cuando el resultado de ensayo está por encima del límite superior o por debajo del límite inferior, pero por un margen inferior a la mitad del intervalo de incertidumbre, no es posible declarar la conformidad basado en nivel de confianza del 95%. Sin embargo, el resultado indica que la no conformidad es más probable que la conformidad.

Caso D: Cuando el resultado de ensayo está más allá de uno de los límites, el producto entonces no cumple con la especificación.

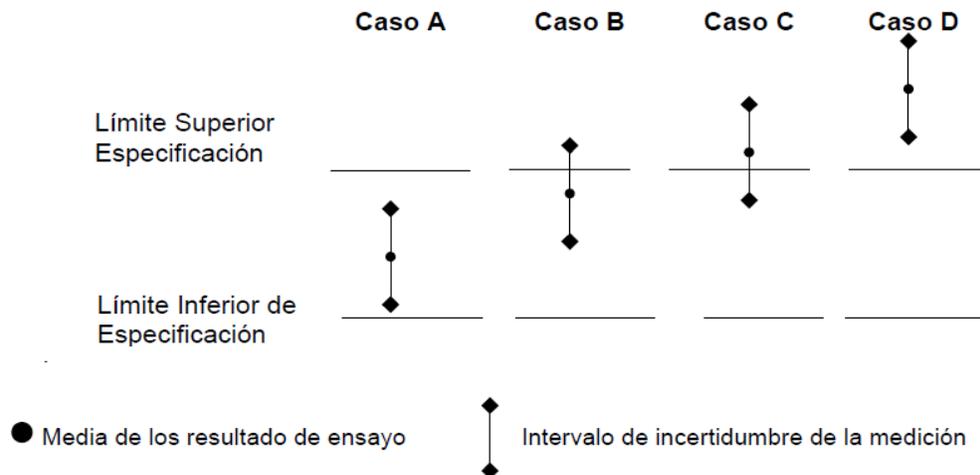


Figura 2: Resultados, incertidumbre asociada y límites de especificación.
Fuente: Reyes Ponce, Y (2009).

19- Determinación de la veracidad del método de ensayo intralaboratorio:

Anexos

Para determinar el sesgo es necesario utilizar en el experimento una muestra de referencia certificada o una muestra de referencia de media (μ) conocida. El sesgo estimado se calcula por:

$$\hat{\delta} = |\bar{X} - \mu|$$

μ : Media de la muestra de referencia

\bar{X} : Media estimada de la muestra de referencia por el experimento

No hay evidencia de la presencia de sesgo si el intervalo de confianza del 95%, del sesgo estimado comprende el valor 0.

20- El intervalo de confianza para el sesgo intralaboratorio se determina por:

$$\hat{\delta} - A * S_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A * S_R$$

El valor A (incertidumbre del sesgo) se determina por la expresión:

$$A = 1.96 \sqrt{\frac{n(v^2 - 1) + 1}{v^2 pn}}$$

Dónde:

$$v = \frac{S_R}{S_r}$$

p= número de submuestras

n= número de réplicas en cada submuestra

21- Evaluación de la desviación típica estimada y del sesgo intralaboratorio:

La desviación típica estimada intralaboratorio se debe comparar con la desviación típica del método de ensayo especificado o estándar para la décima de comparación de una desviación típica con un valor dado. De ahí determinar si hay diferencia significativa entre ellas.

22.1 La desviación típica de la repetibilidad es comparada con la establecida en el método de ensayo siguiendo los siguientes pasos:

Datos estadísticos:

Número de réplicas efectuadas: n

Varianza estimada: S^2

Anexos

Valor dado de la población:	σ^2
Grados de libertad:	$v = n - 1$
Nivel de significación:	$\alpha = 5\% \text{ ó } 1\%$

Caso Bilateral:

a.- Se calcula: $\sum(\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2 = \sum \bar{X}^2 - \frac{(\sum \bar{X})^2}{n}$

b.- Si la varianza estimada se ha calculado con anterioridad, entonces se usa la fórmula:

$$\sum(\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2 = S^2(n - 1)$$

c.- Cuando se requiere comparar las desviaciones típicas de repetibilidad y sólo se conoce el límite de repetibilidad (r) el valor dado σ_0^2 se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\sigma_0^2 = \sigma_r^2 = \left(\frac{r}{2.8}\right)^2$$

Dónde:

r = Límite de la repetibilidad

Para la comparación de la varianza o desviación típica de la población con un valor dado en el caso bilateral:

$$H_0: S^2 = \sigma^2$$

$$H_1: S^2 \neq \sigma^2$$

La hipótesis nula se rechaza si:

$$(1) \frac{\sum(\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2}{\sigma_0^2} < X_{\frac{\alpha}{2}}^2(v)$$

$$(2) \frac{\sum(\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2}{\sigma_0^2} > X_{1-\frac{\alpha}{2}}^2(v)$$

Los valores $X_{\frac{\alpha}{2}}^2$ y $X_{1-\frac{\alpha}{2}}^2$ para $\alpha = 5\%$ y $\alpha = 1\%$ se dan en la tabla 1. En el caso de la repetibilidad se establece $\alpha = 5\%$.

Anexos

Cuando no se rechaza H_0 , las varianzas o las desviaciones típicas de ambas poblaciones NO son diferentes significativamente para el α establecido.

Cuando se rechaza H_0 , si se cumple la primera desigualdad (1) la varianza o la desviación típica de la población que se compara es menor que la varianza o desviación típica dada. Si se cumple la segunda desigualdad (2) la varianza o la desviación típica de la población que se compara es mayor que la varianza o desviación típica dada. Se informa que la desviación típica de la población (resultados de ensayos) X es diferente significativamente o no a la población Y para un nivel de significación α de 5% ó 1%.

Tabla 1: Percentiles de la distribución X^2 (chi-cuadrado) para v grados de libertad y $\alpha=5\%$ y $\alpha=1\%$.

v	$\alpha = 5\%$		$\alpha = 1\%$	
	$X^2_{0,025}$	$X^2_{0,975}$	$X^2_{0,005}$	$X^2_{0,995}$
1	5.0239	0.0010	7.8794	0.0000393
2	7.3778	0.0506	10.5966	0.0100
3	9.3484	0.2158	12.8382	0.0717
4	11.1433	0.4844	14.8603	0.2070
4	12.8325	0.8313	16.7496	0.4117
6	14.4494	1.2373	18.5476	0.6757
7	16.0128	1.6899	20.2777	0.9893
8	17.5345	2.1797	21.9550	1.3444
9	19.0228	2.7004	23.5894	1.7349
10	20.4832	3.2470	25.1882	2.1559
11	21.9200	3.8157	26.7568	2.6032
12	23.3367	4.4038	28.2995	3.0738
13	24.7356	5.0088	29.8195	3.5650
14	26.1189	5.6287	31.3193	4.0747

Anexos

15	27.4884	6.2621	32.8013	4.6009
16	28.8454	6.9077	34.2672	5.1422
17	30.1910	7.5642	35.7185	5.6972
18	31.5264	8.2307	37.1565	6.2648
19	32.8523	8.9065	38.5823	6.8440
20	34.1696	9.5908	39.9968	7.4338
21	35.4789	10.2829	41.4011	8.0337
22	36.7807	10.9823	42.7957	8.6427
23	38.0756	11.6886	44.1813	9.2604
24	39.3641	12.4012	45.5585	9.8862
25	40.6465	13.1197	46.9279	10.5197
26	41.9232	13.8439	48.2899	11.1602
27	43.1945	14.5734	46.6449	11.8076
28	44.4608	15.3079	50.9934	12.4613
29	45.7223	16.0471	52.3356	13.1211
30	46.9792	16.7908	53.6720	13.7867

Para los grados de libertad $v > 30$, $X_{\frac{\alpha}{2}}^2$ y $X_{\frac{1-\alpha}{2}}^2$ se hallan por las expresiones matemáticas:

$$a) X_{0.995}^2 = \frac{(\sqrt{2v-1}+2.58)^2}{2}$$

$$X_{0.005}^2 = \frac{(\sqrt{2v-1}-2.58)^2}{2}$$

$$b) X_{0.975}^2 = \frac{(\sqrt{2v-1}+1.96)^2}{2}$$

$$X_{0.025}^2 = \frac{(\sqrt{2v-1}-1.96)^2}{2}$$

Dónde:

v: grados de libertad

22.2 Además para determinar si existe sesgo entre la media muestral del analista y el valor de referencia aceptado de la muestra de referencia se procede de la siguiente forma:

Entregue a cada analista que interviene en la evaluación una cantidad de la muestra de referencia suficiente para realizar de 10 a 15 réplicas.

a) Determine, mediante el procedimiento del **Anexo E**, si los resultados de las observaciones (de 10 a 15) de cada analista pertenecen a la misma población. Los resultados de las observaciones que no pertenecen a la misma población se eliminan y con las observaciones restantes se determina nuevamente la media muestral y la desviación típica muestral según **Anexo E**.

b) Realice la comparación de la media muestral de cada analista con la media aceptable de la muestra de referencia para conocer si hay diferencias significativas entre ellas mediante el procedimiento del **Anexo F**.

c) En el caso que se demuestre que la media de la población del proceso de ensayo del analista que se evalúa es diferente a la medias aceptable de la muestra de referencia, se considera la presencia de un error sistemático (sesgo) para las que se definirá (n) la (s) causa (s) asignable (s) y posteriormente se tomarán las medidas correctivas pertinentes para eliminarla (s). La presencia de un error sistemático indica el desplazamiento de la media de la población del analista que se evalúa hacia un valor superior o inferior al valor de referencia aceptable con las consecuencias pertinentes.

5.3. Monitoreo y evaluación periódica de la exactitud: los patrones de chequeo son ensayados en el sistema de medición analítico sobre una base regular para establecer la historia de funcionamiento de sistema en términos de exactitud. Los resultados de los ensayos son ploteados en gráficos de control siguiendo lo establecido en el apartado 5.1. Si los resultados de la precisión y veracidad son satisfactorios se considera que la exactitud del método de ensayo en el laboratorio es buena.

5.4. Validación independiente y periódica del sistema: las muestras de CC o patrones de chequeo son analizadas a ciegas o doblemente a ciegas y los resultados evaluados inmediatamente, donde los estimados de precisión y sesgo calculados a partir de dichos resultados siguiendo el procedimiento del apartado 5.2 siempre manteniendo la

Anexos

condición de a ciegas o doblemente a ciegas, son usados como una validación independiente de los estadígrafos de desempeño del programa de aseguramiento de la calidad. La entrega de las muestras a los analistas no son tan regulares, por lo que no comprometen su estatus de ensayo a ciegas. Estas muestras analizadas previamente retenidas son sometidas nuevamente como muestras desconocidas bajo condiciones de precisión in situ. Las diferencias entre análisis replicados son ploteadas en gráficos de control para estimar la precisión y estabilidad del sistema de medición según el apartado 5.1.

5.5. Evaluación periódica del analista a partir de un analista de referencia: para realizar la evaluación de los analistas a partir de un analista de referencia se siguen los siguientes pasos:

- 1- Tome en cuenta los requisitos establecidos para la selección del analista de referencia y para el desarrollo del proceso de ensayo del analista de referencia, los cuales se describen a continuación:
 - a. El analista de referencia será el compañero más capaz en cuanto a conocimientos, facilidades y experiencia para desarrollar un método de ensayo, además estará consciente de la importancia del trabajo
 - b. Ejecutar el procedimiento de ensayo siguiendo fielmente a las reglas y pasos establecidos por el método de ensayo normalizado
 - c. Comprobar que los medios de medición estén previamente verificados y/o calibrados
 - d. Comprobar que los reactivos y materiales de referencia se correspondan con la calidad requerida
 - e. Chequear que las soluciones que se preparen estén de acuerdo con lo establecido
- 2- Calcule la cantidad de material a ensayar, tomando en cuenta un ensayo simple, cantidad de replicas y número de analistas. Considere una cobertura adicional de aproximadamente el 10%
- 3- Homogenice el material que se va a someter a ensayo
- 4- Divida el material homogeneizado en las partes necesarias y entréguele a cada uno de los analistas una de las partes

Anexos

- 5- Orientele a cada analista que haga 10 o 15 réplicas de la muestra, de acuerdo a lo deseado y que al concluir entregue los resultados de los ensayos con las observaciones necesarias
- 6- Realice el procedimiento y análisis estadístico de los datos, así como las conclusiones pertinentes de cada analista a evaluar, tomando en cuenta los pasos siguientes:
 - a. Determine la normalidad de los resultados de las observaciones de los analistas, de acuerdo a lo descrito en el **Anexo G**
 - b. Elimine las observaciones anormales (que no pertenezcan a la población). En el caso que se elimine más del 20% de las observaciones del experimento correspondiente a una población, se considera que no existe uniformidad del proceso de ensayo, y no se continúa, investigándose posteriormente las causas asignables, tómense las medidas correctivas y reiniciése nuevamente el experimento. Si se eliminan menos del 20% se trabaja con las observaciones restantes
 - c. Compare las dos varianzas (desviaciones típicas) para comprobar la hipótesis de la igualdad de las varianzas y de acuerdo con lo descrito en el **Anexo H** con el fin de conocer si la variabilidad o dispersión inherente del proceso de ensayo del analista que se evalúa es igual al del analista de referencia.
 - d. Si la variabilidad entre ambos analistas muestra diferencias significativas no se continúa el experimento, investigándose posteriormente las causas asignables, tómense las medidas correctivas y reinicie nuevamente el experimento
 - e. Si se acepta la hipótesis de la igualdad de las varianzas, proceda según lo descrito en el **Anexo I** para comprobar la hipótesis de la igualdad de las medias
 - f. Si hay diferencia significativa entre las medias de los analistas, considere que está en presencia de un error sistemático o sesgo, por lo que se investigaran las causas asignables, aplicando las medidas correctivas pertinentes, y reinicie nuevamente el experimento

Anexos

- g. Este proceso de control se da por terminado cuando los tres pasos en un ciclo se cumplen satisfactoriamente

5.6. Ensayos de Aptitud a través de participación en programas interlaboratorio:

Aualmente el laboratorio participa en ensayos de aptitud operados por un Proveedor Reconocido o por un Coordinador para evaluar la exactitud del sistema con relación al desempeño promedio de la industria. Las desviaciones señaladas respecto a los valores de consenso (promedios interlaboratorios) son ploteadas en gráficos de control, para evidenciar si sus procesos de medición no son sesgados en relación al promedio de la industria.

6. Registros:

Código	Denominación	Precisiones
RRF-GC-IT 16-01-01	Registro de Control Interno	Lo lleva y conserva en formato digital el responsable de Calidad
RRF-GC-IT 16-01-02	Plan Anual de Control Interno	

Nota: Los registros se conservan durante cuatro años.

7. Anexos:

Anexo A: Modelo de recopilación de datos

Tabla A1: Modelo de recopilación de datos. **Fuente:** Elaboración propia.

Fecha	Muestra de CC (Réplica)	Resultado
	1	
	2	
	3	
	4	
	5	
	6	
	7	
	8	

	9	
	10	
	11	
	12	
	13	
	14	
	15	
	16	
	17	
	18	
	19	
	20	

Anexo B: Modelo para 10 muestras idénticas y dos réplicas. Medias y Recorridos.

Tabla B1: Modelo de recopilación de datos para 10 muestras idénticas y dos réplicas. **Fuente:**

Elaboración propia.

Muestras	Submuestras	Réplicas		Medias	Recorrido
		1	2		
M1	SM11	X111	X112	\bar{x}_{11}	R11
	SM12	X121	X122	\bar{x}_{12}	R12
	SM13	X131	X132	\bar{x}_{13}	R13
M2	SM21	X211	X212	\bar{x}_{21}	R21
	SM22	X221	X222	\bar{x}_{22}	R22
	SM23	X231	X232	\bar{x}_{23}	R23
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-

Anexos

-	-	-	-	-	-
M10	SM10 1	X10 11	X10 12	$\bar{x}101$	R10 1
	SM10 2	X10 21	X10 22	$\bar{x}102$	R10 2
	SM10 3	X10 31	X10 32	$\bar{x}103$	R10 3
-	-	-	-	$\sum \bar{X}_{Msm}$	$\sum R_{Msm}$

$$\bar{X}_{Msm} = \frac{\sum \bar{X}_{Msm}}{p}$$

$$R_{Msm} = X_{mayor} - X_{menor}$$

$$\bar{R}_{Msm} = \frac{\sum R_{Msm}}{p}$$

Anexo C: Dócima de Cochran

1. Dado un conjunto de recorridos R, todos obtenidos a partir del mismo número (n) de réplicas en la obtención de los resultados, el estadístico (C) de la dócima de Cochran es:

$$C = \frac{R_{máx}^2}{\sum_{i=1}^p R_i^2}$$

Dónde:

$R_{máx}$: es el recorrido de mayor valor

2. El resultado obtenido del estadístico se compara con su valor crítico (valor límite) para el número de muestras que intervienen en el experimento (p) y el número de réplicas (n) dados en la tabla C1 y C2.

Tabla C1: Valores críticos de la dócima de Cochran para n=2. **Fuente:** Pro 01B del ININ

p	$\alpha=1\%$	$\alpha=5\%$
20	0.480	0.389
21	0.465	0.377
22	0.450	0.365
23	0.437	0.354

24	0.425	0.343
25	0.413	0.334
26	0.402	0.325
27	0.391	0.316
28	0.382	0.308
29	0.372	0.300
30	0.363	0.293

Tabla C2: Otros valores de la dcima de Cochran. **Fuente:** Pro 10 dellININ

p	$\alpha = 1\%$	$\alpha = 5\%$
2	-	-
3	0.993	0.937
4	0.968	0.906
5	0.928	0.841
6	0.883	0.781
7	0.838	0.727
8	0.794	0.680
9	0.754	0.638
10	0.718	0.602
11	0.684	0.570
12	0.653	0.541
13	0.624	0.515
14	0.599	0.492
15	0.575	0.471

3. Criterios para la aceptación o rechazo:

Anexos

- a) Si el valor crítico (C) es menor o igual al de su valor crítico para un α del 5% se acepta como correcto.
 - b) Si el valor estadístico es mayor al de su valor crítico para un α del 5% y menor o igual al de su valor crítico para un α del 1% se considera dudoso y se trata de localizar la causa asignable, si se determina se rechaza y en el caso contrario se acepta.
 - c) Si el valor del estadístico es mayor al de su valor crítico para un α del 1% se considera estadísticamente incompatible y se rechaza.
4. Repita la dócima de Cochran tantas veces como sea necesario.

Anexo D: Dócima de Grubbs (dócima simple de Grubbs)

Detección de una única observación aberrante:

1. Se ordena en orden creciente el conjunto de datos X_i objeto de análisis, para determinar si la observación más alejada es incompatible con el resto.

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n$$

2. Se calcula la media muestral y la desviación típica muestral.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

3. Se calculan los estadísticos para la observación más grande y para la observación más pequeña.

$$G_{m\acute{a}x} = \frac{(X_{m\acute{a}x} - \bar{X})}{S}$$

$$G_{m\acute{i}n} = \frac{(\bar{X} - X_{m\acute{i}n})}{S}$$

4. Los resultados obtenidos de los estadísticos se comparan con sus valores críticos (valores límites) para el tamaño de muestra (n) dado en la tabla D1.

Tabla D1: Valores críticos para la dócima de Grubbs. **Fuente:** Pro 01B del ININ

p	$\alpha=1\%$	$\alpha=5\%$
20	3.001	2.709

21	3.031	2.733
22	3.060	2.758
23	3.087	2.781
24	3.0112	2.802
25	3.135	2.822
26	3.157	2.841
27	3.178	2.859
28	3.199	2.876
29	3.218	2.893
30	3.236	2.908

Tabla D2: Otros valores de la dcima de Grubbs. **Fuente:** Pro 10 delININ

p	$\alpha = 1\%$	$\alpha = 5\%$
3	1.155	1.155
4	1.496	1.481
5	1.764	1.715
6	1.973	1.887
7	2.139	2.020
8	2.274	2.126
9	2.387	2.215
10	2.482	2.290
11	2.564	2.355
12	2.636	2.412
13	2.699	2.462
14	2.755	2.507
15	2.806	2.549

Anexos

16	2.852	2.585
17	2.894	2.620
18	2.932	2.651
19	2.968	2.681

5. Criterios para la aceptación o rechazo:

- Si el valor estadístico (G) es menor o igual al de su valor crítico para un α del 5% se acepta como correcto.
- Si el valor estadístico es mayor al de su valor crítico para un α del 5% y menor o igual al de su valor crítico para un α del 1% se considera dudoso y se trata de localizar la causa asignable, si se determina se rechaza y en el caso contrario se acepta.
- Si el valor estadístico es mayor al de su valor crítico para un α del 1%, se considera estadísticamente incompatible y se rechaza.

Repita la dócima de Grubbs tantas veces como sea necesario.

Anexo E: Procedimiento para evaluar la normalidad de los resultados de las observaciones con la desviación típica desconocida.

1- Ordene de mayor a menor los resultados de las observaciones del analista:

$$X_1 \leq X_2 \leq X_3 \dots \leq X_n$$

2- Calcule la media muestral:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

3- Se calcula la desviación típica muestral:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

4- Evalúe si $X_{m\acute{a}x}$ o $X_{m\acute{i}n}$ es normal o no para tomar una decisión sobre la exclusión o inclusión X_n o X_1 en la composición de la muestra y halle el valor del estadístico mediante la fórmula:

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S}$$

Anexos

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S}$$

El resultado obtenido se compara con su valor límite tomado de la tabla E1 para el tamaño de la muestra n y el valor de significación $\alpha=5\%$.

Si $t_{\max} \geq h$ ($t_{\min} \geq h$) significa que el resultado de la observación es anormal y debe ser excluido. En el caso contrario se considera normal y no se excluye.

Tabla E1: Valores límites h para el método de la desviación típica desconocida. **Fuente:** Pro 06 del ININ.

Tamaño de la muestra: n	Valores límites $\alpha=5\%$
8	2.126
9	2.215
10	2.290
11	2.355
12	2.412
13	2.412
14	2.507
15	2.549

Anexo F: Comparación de una media con un valor dado con varianza desconocida

Datos estadísticos:

Número de réplicas: n

Suma de las observaciones: $\sum X$

Valor dado: m_0

Media de la población (cantidad de muestras ensayadas): \bar{X}

Grados de libertad: $n-1$

Nivel de significación: $\alpha=1\%$ ó $\alpha=5\%$

Cálculos:

Anexos

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n}$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1}$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

El valor entre corchetes se da en la tabla F1 de acuerdo con el nivel de significación α establecido y los grados de libertad (v).

Resultados:

Para la comparación de la varianza o desviación típica de la población con un valor dado en el caso bilateral:

$$H_0: \bar{X} = m_0$$

$$H_1: \bar{X} \neq m_0$$

La hipótesis nula se rechaza si:

$$|\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

Nota: Si la diferencia es positiva y mayor al valor indicado significa que la media de la población es mayor que m_0 y si es negativo indica que es menor que m_0 . Si se rechaza para $\alpha=1\%$ ó $\alpha=5\%$ indica que se debe considerar la presencia de una causa asignable con una probabilidad del 99% ó 95% respectivamente.

Tabla F1: Valores de $\frac{t_{0.995}}{\sqrt{n}}$; $\alpha=1\%$ y $\frac{t_{0.975}}{\sqrt{n}}$; $\alpha=5\%$. **Fuente:** Pro 06 del ININ.

$v = n-1$	$\frac{t_{0.995}}{\sqrt{n}}$	$\frac{t_{0.975}}{\sqrt{n}}$
6	1.401	0.925
7	1.237	0.836
8	1.118	0.769

9	1.028	0.715
10	0.956	0.672
11	0.897	0.635
12	0.847	0.604
13	0.805	0.577
14	0.769	0.554
15	0.737	0.533

Anexo G: Procedimiento para evaluar la normalidad de los resultados de las observaciones con la desviación típica desconocida. (Décima de Grubbs)

- a) Se ordena de menor a mayor los resultados de las observaciones del analista.

$$X_1 \leq X_2 \leq X_3 \dots \leq X_n$$

- b) Se calcula la media muestral.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

- c) Se calcula la desviación típica muestral.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

- d) Para evaluar si $X_{m\acute{a}x}$ ó $X_{m\acute{i}n}$ es anormal o no y tomar una decisión sobre la exclusión o inclusión de $X_{m\acute{a}x}$ ó $X_{m\acute{i}n}$ en la composición de la muestra, se halla el valor del estadígrafo t mediante las expresiones:

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S}$$

ó

$$t_{m\acute{i}n} = \frac{\bar{X} - X_{m\acute{i}n}}{S}$$

El resultado obtenido se compara con su valor límite (h) tomado de la tabla G1, para el tamaño de muestra n y el nivel de significación $\alpha = 5\%$.

Si: $t_{m\acute{a}x} \geq h$ ($t_{m\acute{i}n} \geq h$)

Anexos

El resultado de la observación que se sospecha anormal sí lo es y debe ser excluido, en caso contrario se considera normal y no se excluye.

Tabla G1. Valores límites h (valores críticos de Grubbs) para el método de la desviación típica desconocida. **Fuente:** Pro 07 del ININ

Tamaño de la muestra: n	Valor límite, $\alpha=5\%$
8	2.126
9	2.215
10	2.290
11	2.355
12	2.412
13	2.432
14	2.507
15	2.549

Anexo H: Comparación de dos varianzas o desviaciones típicas.

Se denomina Analista A al analista que se evalúa y Analista B al analista de referencia.

Datos estadísticos:

Se resumen los datos de ambos analistas según la tabla H1.

Tabla H1: Cuadro resumen de datos de los analistas. **Fuente:** Pro 07 del ININ

	Analista A	Analista B
Tamaño de la muestra	$n_1 =$	$n_2 =$
Suma de las observaciones	$\sum X_1 =$	$\sum X_2 =$
Suma de los cuadrados de las observaciones	$\sum X_1^2 =$	$\sum X_2^2 =$
Varianza	$S_1^2 =$	$S_2^2 =$
Nivel de significación	$\alpha = 0.05$	

Anexos

Cálculos:

Para cada analista se realizan los cálculos indicados por las expresiones dadas en la tabla H2:

Tabla H2: Cuadro de expresiones matemáticas. **Fuente:** Pro 07 del ININ

A	B
$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} =$	$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = \sum X_2^2 - \frac{(\sum X_2)^2}{n_2} =$
$S_1^2 = \frac{\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2}{n_1 - 1} =$	$S_2^2 = \frac{\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2}{n_2 - 1} =$

y a partir de estos se hallan los valores de:

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} =$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1; n_2)} =$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1; n_2)}} =$$

Los valores de F se obtienen a partir de la tabla H3.

Tabla H3: Valores superiores de F. Valores de $F_{0,975}(n_1, n_2)$, $\alpha = 0,05$. **Fuente:** Pro 07 del ININ

$n_2 \backslash n_1$	8	9	10	11	12	13	14	15
8	4.99	4.90	4.82	4.76	4.71	4.67	4.63	4.60
9	4.53	4.43	4.36	4.30	4.24	4.20	4.16	4.13
10	4.20	4.10	4.03	3.96	3.91	3.87	3.83	3.80
11	3.95	3.85	3.78	3.72	3.66	3.62	3.58	3.55
12	3.76	3.66	3.59	3.53	3.47	3.43	3.39	3.36
13	3.61	3.51	3.44	3.37	3.32	3.28	3.21	3.18
14	3.48	3.39	3.31	3.25	3.20	3.15	3.12	3.08
15	3.38	3.29	3.21	3.15	3.09	3.05	3.01	2.98

Comparación de las varianzas de las dos poblaciones.

Anexos

$$H_0: S_1^2 = S_2^2$$

$$H_1: S_1^2 \neq S_2^2$$

La hipótesis nula se rechaza si:

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1; n_2)}$$

Nota: Si $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es menor que el límite inferior se considera que la varianza del analista (repetibilidad) que se evalúa es menor a la del analista de referencia y lo contrario si es mayor.

Anexo I: Comparación de las dos medias con varianza desconocida pero que se asumen iguales.

Se denominara Analista A al analista que se evalúa y Analista B al analista de referencia.

Datos estadísticos:

Se resumen los datos de ambos analistas según la tabla I1.

Tabla I1: Cuadro resumen de datos de los analistas. **Fuente:** Pro 07 del ININ

	Analista A	Analista B
Tamaño de la muestra	$n_1 =$	$n_2 =$
Suma de las observaciones	$\sum X_1 =$	$\sum X_2 =$
Media de las observaciones	$\bar{X}_1 =$	$\bar{X}_2 =$
Suma de los cuadrados de las observaciones	$\sum X_1^2 =$	$\sum X_2^2 =$
Grados de libertad	$v = (n_1 + n_2) - 2$	
Nivel de significación	$\alpha = 0.05$	

Cálculos:

Para cada analista se realizan los cálculos indicados por las expresiones dadas en la tabla I2:

Tabla I2: Cuadro de expresiones matemáticas. **Fuente:** Pro 07 del ININ

Anexos

A	B
$\bar{X}_1 = \frac{\sum X_1}{n_1} =$	$\bar{X}_2 = \frac{\sum X_2}{n_2} =$
$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} =$	$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = \sum X_2^2 - \frac{(\sum X_2)^2}{n_2} =$

y se calcula S_d según:

$$S_d = \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 * n_2} * \frac{\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 + \sum (X_2 - \bar{X}_2)^2}{(n_1 + n_2) - 2}}$$

Siendo:

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = t_{0.975(v)} * S_d =$$

Los valores de $t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)}$ para $\alpha = 5 \%$ se dan en la tabla I3 y para $\alpha = 1 \%$ se dan en la tabla I4.

Resultados:

Comparación de las medias de dos poblaciones.

$$H_0: \bar{X}_1 = \bar{X}_2$$

$$H_1: \bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$$

La hipótesis nula se rechaza si:

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$$

Nota: Si se rechaza la hipótesis, siendo la diferencia $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ positiva, se considera que la media del analista que se evalúa es mayor que la del analista de referencia; si es negativa se considera que es menor. En ambos casos hay que determinar las causas asignables y eliminarlas.

Si se quiere tener más seguridad de que existe una diferencia significativa se empleará un $\alpha = 1\%$, siendo:

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}} = t_{0.995}$$

En este caso se comete un error de primera clase, es decir, que la diferencia significativa es sólo del 1%.

Anexos

Tabla I3: Valores de $t_{0,975}$ correspondiente a $\alpha = 5\%$ en el caso bilateral. **Fuente:** Pro 07 del ININ

$v = n_1 + n_2 - 2$	$t_{0,975}$	$v = n_1 + n_2 - 2$	$t_{0,975}$
14	2.145	22	2.074
15	2.131	23	2.069
16	2.120	24	2.064
17	2.110	25	2.060
18	2.101	26	2.056
19	2.093	27	2.052
20	2.086	28	2.048
21	2.080	29	2.045

Tabla I4: Valores de $t_{0,995}$ correspondiente a $\alpha = 1\%$ en el caso bilateral. **Fuente:** Pro 07 del ININ

$v = n_1 + n_2 - 2$	$t_{0,995}$	$v = n_1 + n_2 - 2$	$t_{0,995}$
14	2.977	22	2.819
15	2.947	23	2.807
16	2.921	24	2.797
17	2.898	25	2.787
18	2.878	26	2.779
19	2.861	27	2.771
20	2.845	28	2.763
21	2.831	29	2.756

Anexo No.10

Implementación de la Instrucción en el ensayo Punto de Humo.

Fuente: Elaboración propia

1.- Monitoreo de la Estabilidad y Precisión a través de ensayos de muestra de CC

Tabla de datos:

RÉPLICA	RESULTADO (mm)
1	20.7
2	20.6
3	20.6
4	20.5
5	20.6
6	20.5
7	20.7
8	20.5
9	20.5
10	20.6
11	20.7
12	20.6
13	20.7
14	20.5
15	20.5
16	20.5
17	20.7
18	20.7
19	20.7

Anexos

20	20.5
----	------

Gráfico de Individuos –Punto de Humo

Número de observaciones = 20

0 observaciones excluidas

Distribución: Normal

Transformación: ninguna

Este procedimiento crea un gráfico de valores individuales para Punto de Humo. Los gráficos de control se construyen bajo el supuesto de que los datos provienen de una distribución normal con una media igual a 20,595 mm y una desviación estándar igual a 0.0839866 mm. De los 20 puntos no excluidos mostrados en el gráfico, 0 se encuentran fuera de los límites de control en el primer gráfico, mientras que 0 están fuera de límites en el segundo. Puesto que la probabilidad de que aparezcan 0 ó más puntos fuera de límites, sólo por azar, es 1,0 si los datos provienen de la distribución supuesta, no se puede rechazar la hipótesis de que el proceso se encuentra en estado de control estadístico con un nivel de confianza del 95%.

Gráfico X: 0 fuera de límites

Período	#1-20 (mm)
LSC: +3.0 sigma	20.8611
Línea Central	20.595
LIC: -3.0 sigma	20.3289

Gráfico X para Punto de Humo

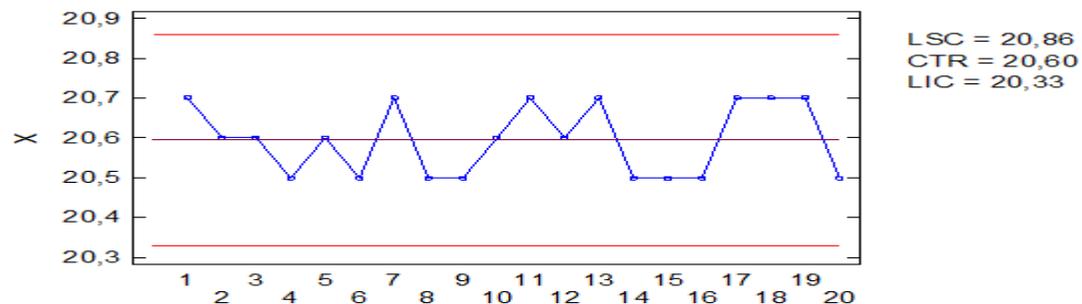


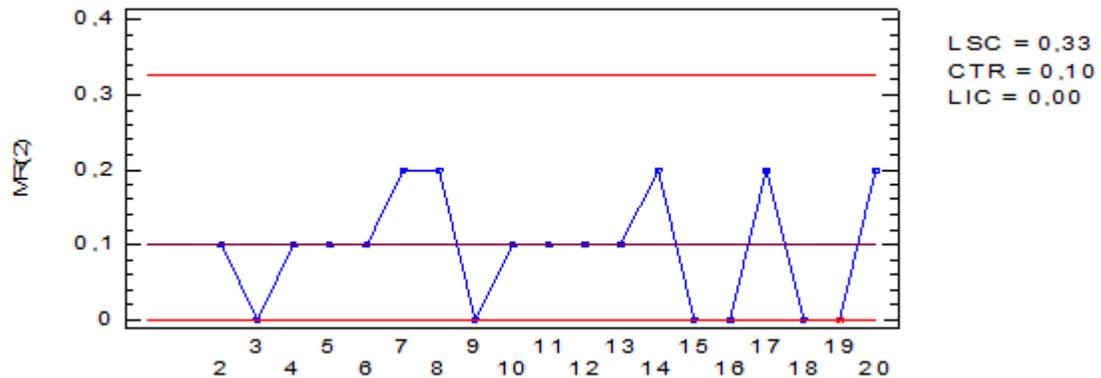
Gráfico MR(2): 0 fuera de límites

Período	#1-20 (mm)
---------	------------

Anexos

LSC: +3.0 sigma	0.326919
Línea Central	0.100058
LIC: -3.0 sigma	0.0

Gráfico MR(2) para Punto de Humo



Estimados

Período	#1-20 (mm)
Media del proceso	20.595
Sigma del proceso	0.0839866
MR (2) promedio	0.0947368

Sigma estimada a partir del rango móvil promedio.

Reporte Gráfico para Individuos

Esta tabla muestra los valores que están graficados en el gráfico de control. Los puntos fuera de límites se denotan por un asterisco (*). Los puntos excluidos se denotan por una (X).

Observación	X (mm)	MR (2) (mm)
1	20.7	
2	20.6	0.1
3	20.6	0.0
4	20.5	0.1
5	20.6	0.1

Anexos

6	20.5	0.1
7	20.7	0.2
8	20.5	0.2
9	20.5	0.0
10	20.6	0.1
11	20.7	0.1
12	20.6	0.1
13	20.7	0.1
14	20.5	0.2
15	20.5	0.0
16	20.5	0.0
17	20.7	0.2
18	20.7	0.0
19	20.7	0.0
20	20.5	0.2

Evaluando patrones de tendencia:

En el gráfico X (gráfico de individuos) no hay presencia de patrones de tendencia. En el gráfico MR (2) no hay presencia de patrones de tendencia.

Cálculo del Índice de Inestabilidad:

$$S_t = \frac{0}{20} * 100 = 0\%$$

2.-Monitoreo y evaluación periódica del desempeño del sistema en términos de Veracidad y Precisión a través de ensayos de material de referencia

Tabla de datos:

Analista	Muestra	Submuestra	Resultado	
			Réplica 1 (mm)	Réplica 2 (mm)

Anexos

Olga Lidia (A)	12202	1	20.7	20.6
	12202	2	20.5	20.7
	12202	3	20.7	20.5
Mileidy (A)	12202	4	20.6	20.5
	12202	5	20.5	20.5
	12202	6	20.7	20.6
Luque (A)	12202	7	20.6	20.5
	12202	8	20.8	20.5
	12202	9	21.2	20.2
Zulema (B)	12202	10	20.9	20.7
	12202	11	20.4	21.3
	12202	12	21.2	21.0
Grismery (B)	12202	13	20.5	20.3
	12202	14	20.5	20.4
	12202	15	20.5	20.5
Diana (B)	12202	16	20.5	20.6
	12202	17	21.1	20.5
	12202	18	20.8	20.7
Hilda (B)	12202	19	20.8	20.8
	12202	20	21.0	20.9
	12202	21	21.0	20.3
Dalia (C)	12202	22	20.8	20.7
	12202	23	20.8	20.5
	12202	24	20.4	20.5
Blanca (C)	12202	25	20.8	20.9

Anexos

	12202	26	20.8	20.4
	12202	27	20.5	20.5
Arais (D)	12202	28	21.2	20.8
	12202	29	20.7	20.7
	12202	30	20.8	20.8

Anexo B: Modelo para 10 muestras idénticas y dos réplicas. Medias y Recorridos

Muestra	Submuestras	Resultados		Medias	Recorridos
		Réplica 1 (mm)	Réplica 2 (mm)		
12202	1	20.7	20.6	20.65	0.1
12202	2	20.5	20.7	20.60	0.2
12202	3	20.7	20.5	20.60	0.2
12202	4	20.6	20.5	20.55	0.1
12202	5	20.5	20.5	20.50	0.0
12202	6	20.7	20.6	20.65	0.1
12202	7	20.6	20.5	20.55	0.1
12202	8	20.8	20.5	20.65	0.3
12202	9	21.2	20.2	20.70	1.0
12202	10	20.9	20.7	20.80	0.2
12202	11	20.4	21.3	20.85	0.9
12202	12	21.2	21.0	21.10	0.2
12202	13	20.5	20.3	20.40	0.2
12202	14	20.5	20.4	20.45	0.1
12202	15	20.5	20.5	20.50	0.0
12202	16	20.5	20.6	20.55	0.1
12202	17	21.1	20.5	20.80	0.6

Anexos

12202	18	20.8	20.7	20.75	0.1
12202	19	20.8	20.8	20.80	0.0
12202	20	21.0	20.9	20.95	0.1
12202	21	21.0	20.3	20.65	0.7
12202	22	20.8	20.7	20.75	0.1
12202	23	20.8	20.5	20.65	0.3
12202	24	20.4	20.5	20.45	0.1
12202	25	20.8	20.9	20.85	0.1
12202	26	20.8	20.4	20.60	0.4
12202	27	20.5	20.5	20.50	0.0
12202	28	21.2	20.8	21.00	0.4
12202	29	20.7	20.7	20.70	0.0
12202	30	20.8	20.8	20.80	0.0
			Promedio	20.678	0.223

$$\bar{\bar{X}}_{Msm} = \frac{\sum \bar{X}_{Msm}}{p} = \frac{620.35}{30} = 20.678 \text{ mm}$$

$$R_{Msm} = X_{mayor} - X_{menor}$$

$$\bar{R}_{Msm} = \frac{6.7}{30} = 0.223 \text{ mm}$$

Anexo C: Dócima de Cochran

Datos:

Submuestras	Recorridos (mm)	R ² (mm) ²
1	0.1	0.01
2	0.2	0.04
3	0.2	0.04
4	0.1	0.01

5	0.0	0.00
6	0.1	0.01
7	0.1	0.01
8	0.3	0.09
9	1.0	1.00
10	0.2	0.04
11	0.9	0.81
12	0.2	0.04
13	0.2	0.04
14	0.1	0.01
15	0.0	0.00
16	0.1	0.01
17	0.6	0.36
18	0.1	0.01
19	0.0	0.00
20	0.1	0.01
21	0.7	0.49
22	0.1	0.01
23	0.3	0.09
24	0.1	0.01
25	0.1	0.01
26	0.4	0.16
27	0.0	0.00
28	0.4	0.16
29	0.0	0.00

Anexos

30	0.0	0.00
	Suma	3.47

Recorrido de mayor valor: $R_{m\acute{a}x}^2 = 1 \text{ mm}^2$

Suma de los cuadrados de los recorridos: $\sum_{i=1}^p R_i^2 = 3.47 \text{ mm}^2$

Dócima de Cochran: $C = \frac{R_{m\acute{a}x}^2}{\sum_{i=1}^p R_i^2} = \frac{1}{3.47} = 0.28818$

Comparación del estadístico obtenido con su valor crítico (valor límite) para:

Número de muestra (p): 30

Número de réplicas (n): 2

Estadístico obtenido (C)	Valor crítico $\alpha = 5\%$	Comparación
0.28818	0.293	$0.28818 \leq 0.293$
	Valor crítico $\alpha = 1\%$	Comparación
	0.363	$0.28818 \leq 0.363$

Conclusión a partir de los criterios de aceptación o rechazo:

Como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por lo tanto no es necesario eliminar ningún valor y queda demostrado que se cumple con la Dócima de Cochran.

Anexo D: Dócima de Grubbs

Submuestras	Medias (mm)	Ordenadas	
		Submuestra	Medias (mm)
1	20,65	13	20,40
2	20,60	14	20,45
3	20,60	24	20,45
4	20,55	5	20,50
5	20,50	15	20,50
6	20,65	27	20,50

Anexos

7	20,55	4	20,55
8	20,65	7	20,55
9	20,70	16	20,55
10	20,80	2	20,60
11	20,85	3	20,60
12	21,10	26	20,60
13	20,40	1	20,65
14	20,45	6	20,65
15	20,50	8	20,65
16	20,55	21	20,65
17	20,80	23	20,65
18	20,75	9	20,70
19	20,80	29	20,70
20	20,95	18	20,75
21	20,65	22	20,75
22	20,75	10	20,80
23	20,65	17	20,80
24	20,45	19	20,80
25	20,85	30	20,80
26	20,60	11	20,85
27	20,50	25	20,85
28	21,00	20	20,95
29	20,70	28	21
30	20,80	12	21,1
		Suma	620.35

Anexos

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^p \bar{X}_i}{p} = \frac{620.35}{30} = 20.67833 \text{ mm}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (\bar{X}_i - \bar{X})^2}{p-1}} = \sqrt{\frac{0.83342}{30-1}} = \sqrt{\frac{0.83342}{29}} = \sqrt{0.028739} = 0.16952 \text{ mm}$$

$$G_{m\acute{a}x} = \frac{(\bar{X}_{m\acute{a}x} - \bar{X})}{S} = \frac{0.42167}{0.16952} = 2.48735$$

$$G_{m\acute{i}n} = \frac{(\bar{X} - \bar{X}_{m\acute{i}n})}{S} = \frac{0.27833}{0.16952} = 1.64185$$

Comparación del estadístico obtenido con su valor crítico (valor límite) para:

Número de muestra: 30

Número de réplicas: 2

Estadístico obtenido		Valor crítico $\alpha = 5\%$	Comparación
$G_{m\acute{a}x}$	2.48735	2.908	$2.48735 \leq 2.908$
$G_{m\acute{i}n}$	1.64185	2.908	$1.64185 \leq 2.908$
Estadístico obtenido		Valor crítico $\alpha = 1\%$	Comparación
$G_{m\acute{a}x}$	2.48735	3.236	$2.48735 \leq 3.236$
$G_{m\acute{i}n}$	1.64185	3.236	$1.64185 \leq 3.236$

Conclusión a partir de los criterios de aceptación o rechazo:

Como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por lo tanto no es necesario eliminar ningún valor y queda demostrado que se cumple con la Dócima de Grubbs.

Cálculo de la Varianza de la Reproducibilidad:

$$S_d^2 = \frac{\sum (\bar{X}_i - \bar{X})^2}{p-1} = \frac{0.83342}{30-1} = \frac{0.83342}{29} = 0.02874 \text{ mm}^2$$

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p R_i^2}{2p} = \frac{3.47}{2 * 30} = \frac{3.47}{60} = 0.05783 \text{ mm}^2$$

$$S_L^2 = S_d^2 - \frac{S_r^2}{n} = 0.02874 - \frac{0.05783}{2} = 0.02874 - 0.02892 = -0.00018 \text{ mm}^2$$

Anexos

$$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2 = 0.05783 + (-0.00018) = 0.05766 \text{ mm}^2$$

Cálculo de las desviaciones típicas de repetibilidad y reproducibilidad:

Repetibilidad: $S_r = \sqrt{S_r^2} = \sqrt{0.05783} = 0.24049 \text{ mm}$

Reproducibilidad: $S_R = \sqrt{S_R^2} = \sqrt{0.05766} = 0.24011 \text{ mm}$

Cálculo de los límites de repetibilidad y reproducibilidad:

Límite de repetibilidad: $r = 2 * \sqrt{2} * S_r = 2.8 * S_r = 2.8 * 0.24049 = 0.67336 \text{ mm}$

Límite de reproducibilidad: $R = 2 * \sqrt{2} * S_R = 2.8 * S_R = 2.8 * 0.24011 = 0.67232 \text{ mm}$

Cálculo de la variabilidad del método de ensayo:

a) Variabilidad de la repetibilidad:

$n'=2$

Para 95%

$$\bar{X} \pm 2 \frac{S_r}{\sqrt{n'}}$$

$$20.678 \pm 2 \frac{0.24049}{\sqrt{2}} = 20.678 \pm 0.3401 \text{ mm}$$

Para 99.73%

$$\bar{X} \pm 3 \frac{S_r}{\sqrt{n'}}$$

$$20.678 \pm 3 \frac{0.24049}{\sqrt{2}} = 20.678 \pm 0.51015 \text{ mm}$$

b) Variabilidad de la reproducibilidad (total):

$n'=2$

Para 95% $\bar{X} \pm 2 \left(S_L^2 + \frac{S_r^2}{n'} \right)$

$$20.678 \pm 2 \left(-0.00018 + \frac{0.05783}{2} \right) = 20.678 \pm 0.05747 \text{ mm}$$

Para 99.73% $\bar{X} \pm 3 \left(S_L^2 + \frac{S_r^2}{n'} \right)$

$$20.678 \pm 3 \left(-0.00018 + \frac{0.05783}{2} \right) = 20.678 \pm 0.08621 \text{ mm}$$

c) Incertidumbre del método (variación del método de ensayo):

Z=2 para 95%

Anexos

$$U = Z * S_{R(n')} = Z * \sqrt{\left(S_L^2 + \frac{S_r^2}{n'}\right)}$$

$$U = 2 * \sqrt{\left(-0.00018 + \frac{0.05783}{2}\right)} = 2 * \sqrt{0.02874} = 2 * 0.16952 = 0.33905 \text{ mm}$$

Punto de Humo:

Nombre del analito: $\bar{X} \pm U$

Jet A1: $20.678 \pm 0.33905 \text{ mm}$

Interpretación de la incertidumbre:

LSE: 21.24 mm	LIE: 17.68 mm
Jet A1: $20.678 \pm 0.33905 \text{ mm}$	

En el gráfico 1 se muestra la verificación de cada una de las medias estimadas para las 30 muestras idénticas de dos réplicas con la incertidumbre estimada teniendo como Límite Superior de Especificación (LSE) 21.24 mm y Límite Inferior de Especificación (LIE) 19.56 mm calculados a partir de la reproducibilidad dada por la norma ASTM D 1322:2012.

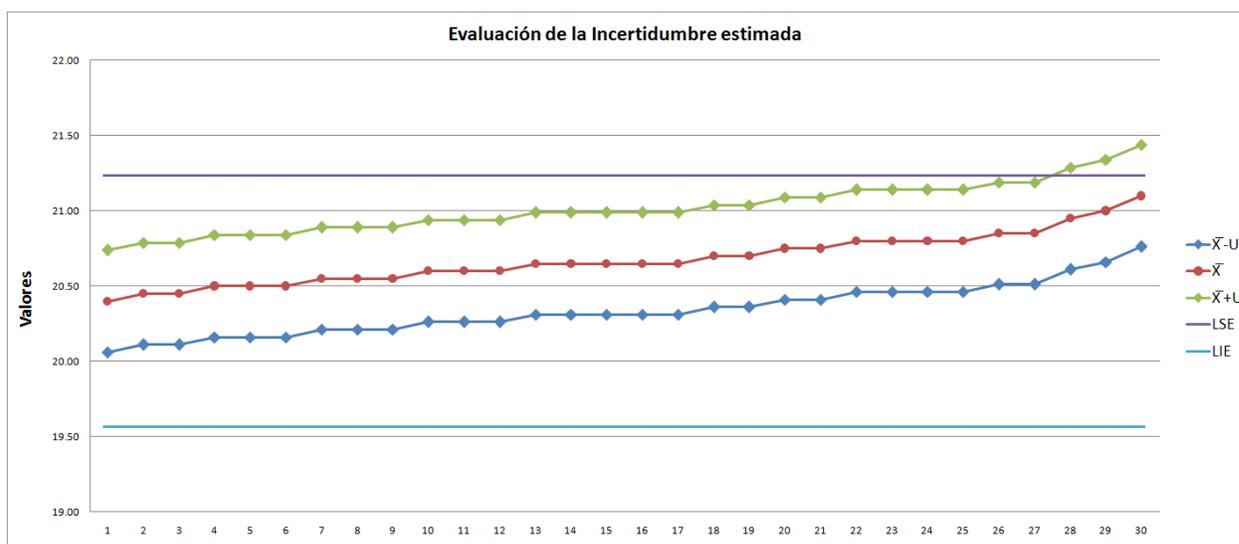


Gráfico 1: Verificación de las medias y la incertidumbre estimada. **Fuente:** Elaboración propia

A partir del gráfico anterior se puede interpretar que los resultados analíticos de las submuestras de la 1 a la 27 acompañados de la incertidumbre de la medición estimada se clasifican como Caso A donde los resultados de los ensayos de Punto de Humo efectuados a

Anexos

las submuestras están dentro de los límites de especificación, así como el intervalo de incertidumbre y por lo tanto estas submuestras cumplen con la especificación; y los resultados analíticos de las submuestras de la 28 a la 30 acompañados de la incertidumbre de la medición estimada se clasifican como Caso B donde los resultados están dentro de los límites de especificación pero la incertidumbre fuera del LSE no es posible declarar la conformidad basado en un nivel de confianza del 95, aunque la conformidad es más probable que la no conformidad.

Cálculo de la veracidad del método de ensayo:

$$\mu = 20.6$$

$$\hat{\delta} = |\bar{\bar{X}} - \mu| = |20.67833 - 20.6| = 0.07833 \text{ mm}$$

Intervalo de confianza para el sesgo intralaboratorio:

p=30	n=2
------	-----

$$v = \frac{S_R}{S_r} = \frac{0.24011}{0.24049} = 0.99846$$

$$A = 1.96 * \sqrt{\frac{n(v^2 - 1) + 1}{v^2 * p * n}} = 1.96 * \sqrt{\frac{2[(0.99846)^2 - 1] + 1}{(0.99846)^2 * 30 * 2}} = 1.96 * \sqrt{\frac{0.99384}{59.81534}}$$

$$A = 1.96 * \sqrt{0.01662} = 1.96 * 0.12890 = 0.25264$$

$$\hat{\delta} - A * S_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A * S_R$$

$$0.07833 - 0.25264 * 0.24011 \leq \delta \leq 0.07833 + 0.25264 * 0.24011$$

$$0.01767 \leq \delta \leq 0.13899 \text{ mm}$$

Evaluación de la desviación típica estimada y del sesgo intralaboratorio:

Como la varianza estimada (S_a^2) ya ha sido calculada con anterioridad, se utiliza la fórmula:

$$\sum (\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2 = S^2(n - 1)$$

$$\sum (\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2 = 0.02874 * (2 - 1) = 0.02874 * 1 = 0.02874 \text{ mm}^2$$

Para comparar las desviaciones típicas de repetibilidad donde solo se conoce el límite de repetibilidad (r) se utiliza la siguiente fórmula:

$$\sigma_0^2 = \sigma_r^2 = \left(\frac{r}{2.8}\right)^2$$

Anexos

$$\sigma_0^2 = \left(\frac{0.46133}{2.8}\right)^2 = (0.16476)^2 = 0.02715$$

Hipótesis:

$$H_0: S^2 = \sigma^2$$

$$H_1: S^2 \neq \sigma^2$$

La hipótesis nula se rechaza si:

$$(3) \frac{\sum(\bar{x}-\bar{\bar{x}})^2}{\sigma_0^2} < X_{\frac{\alpha}{2}}^2$$

$$(4) \frac{\sum(\bar{x}-\bar{\bar{x}})^2}{\sigma_0^2} > X_{1-\frac{\alpha}{2}}^2$$

En el caso de la repetibilidad se establece $\alpha = 5\%$:

$$(1) \frac{0.02874}{0.02715} < 5.0239$$

1.05856 < 5.0239 se cumple

$$(2) 1.05856 < 0.0010 \text{ no se cumple}$$

Como se cumple una de las dos desigualdades se rechaza la hipótesis nula demostrando que hay diferencia entre las desviaciones y como se cumple la desigualdad (1) la varianza estimada que se compara es menor que la varianza dada.

Sesgo:

Datos

Réplica	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
1	20.7	20.6	20.6	20.9	20.5	20.5	20.8	20.8	20.8	21.2
2	20.6	20.5	20.5	20.7	20.3	20.6	20.8	20.7	20.9	20.8
3	20.5	20.5	20.8	20.4	20.5	21.1	21.0	20.8	20.8	20.7
4	20.7	20.5	20.5	21.3	20.4	20.5	20.9	20.5	20.4	20.7
5	20.7	20.7	21.2	21.2	20.5	20.8	21.0	20.4	20.5	20.8
6	20.5	20.6	20.2	21.0	20.5	20.7	20.3	20.5	20.5	20.8

Anexos

7	20.7	20.8	20.5	20.7	20.7	21.2	20.5	20.7	20.5	20.6
8	20.5	20.8	20.5	20.8	20.8	21.0	20.5	20.7	20.5	20.7
9	20.8	20.7	20.6	20.7	20.6	20.5	21.0	20.8	20.8	20.5
10	21.3	21.0	20.7	20.8	20.8	20.5	20.7	20.6	20.5	20.8
11	20.5	20.5	20.5	20.6	20.5	21.0	20.8	21.0	20.8	20.7
12	20.7	20.5	20.5	20.5	20.5	20.8	20.8	20.5	20.5	20.5
13	21.0	21.0	21.0	21.3	21.0	20.8	20.8	20.5	20.6	20.6
14	20.5	21.2	20.5	21.2	21.2	20.5	20.5	21.0	20.8	21.0
15	20.8	20.5	20.5	20.6	20.5	21.0	21.0	21.2	20.5	20.5

Comprobando si los resultados de cada analista pertenecen a la misma población según Anexo E

Analista: Olga Lidia

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	3	6	8	11	14	2	1	4	5	7	12	9	15	13	10
Result	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	21.0	21.3

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$\bar{X} = \frac{310.5}{15} = 20.7$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

$$S = \sqrt{\frac{0.68}{15}} = \sqrt{0.04533} = 0.21292$$

Valor estadístico:

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.3 - 20.7}{0.21292} = 2.81801$$

Anexos

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{20.7 - 20.5}{0.21292} = 0.93934$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\max} \geq h$$

$2.81801 \geq 2.549$ se cumple

$$t_{\min} \geq h$$

$0.93934 \geq 2.549$ no se cumple

Como el valor estadístico máximo es mayor que su valor límite, el resultado máximo de las réplicas es erróneo por lo tanto se excluye, y se realiza nuevamente el análisis.

Réplica	3	6	8	11	14	2	1	4	5	7	12	9	15	13
Result	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	21.0

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{289.2}{14} = 20.65714$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.29429}{14}} = \sqrt{0.02102} = 0.14498$$

Valor estadístico:

$$t_{\max} = \frac{21.0 - 20.65714}{0.14498} = 2.36488$$

$$t_{\min} = \frac{20.65714 - 20.5}{0.14498} = 1.08387$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=14$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$t_{\max} \geq h$ $2.36488 \geq 2.507$ no se cumple

$t_{\min} \geq h$ $1.08387 \geq 2.507$ no se cumple

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Olga Lidia son correctos. Solo se elimina la réplica número 10 por poseer un valor erróneo.

Anexos

Analista: Mileidy

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	2	3	4	11	12	15	1	6	5	9	7	8	10	13	14
Result	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.6	20.7	20.7	20.8	20.8	21.0	21.0	21.2

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{310.4}{15} = 20.69333$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.70933}{15}} = \sqrt{0.04729} = 0.21746$$

Valor estadístico:

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.69333}{0.21746} = 2.32995$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{20.69333 - 20.5}{0.21746} = 0.88904$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\text{máx}} \geq h \quad 2.32995 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

$$t_{\text{mín}} \geq h \quad 0.88904 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Mileidy son correctos. No se elimina ninguna de sus réplicas.

Analista: Luque

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	6	2	4	7	8	11	12	14	15	1	9	10	3	13	5
Result	20.2	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.6	20.7	20.8	21.0	21.2

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{309.1}{15} = 20.60667$$

Anexos

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.80933}{15}} = \sqrt{0.05396} = 0.23228$$

Valor estadístico:

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.60667}{0.23228} = 2.55437$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{20.60667 - 20.2}{0.23228} = 1.75078$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\text{máx}} \geq h2.55437 \geq 2.549 \text{ se cumple}$$

$$t_{\text{mín}} \geq h1.75078 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

Como el valor estadístico máximo es mayor que su valor límite, el resultado máximo de las réplicas es erróneo por lo tanto se excluye, y se realiza nuevamente el análisis.

Réplica	6	2	4	7	8	11	12	14	15	1	9	10	3	13
Result	20.2	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.6	20.7	20.8	21.0

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{287.9}{14} = 20.56429$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.43214}{14}} = \sqrt{0.03087} = 0.17569$$

Valor estadístico:

$$t_{\text{máx}} = \frac{21.0 - 20.56429}{0.17569} = 2.47999$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{20.56429 - 20.2}{0.17569} = 2.07348$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=14$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\text{máx}} \geq h2.47999 \geq 2.507 \text{ no se cumple}$$

$$t_{\text{mín}} \geq h2.07348 \geq 2.507 \text{ no se cumple}$$

Anexos

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por el analista Luque son correctos. Solo se elimina la réplica número 5 por poseer un valor erróneo.

Analista: Zulema

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	3	12	11	15	2	7	9	8	10	1	6	5	14	4	13
Result	20.4	20.5	20.6	20.6	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	20.9	21.0	21.2	21.2	21.3	21.3

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{312.7}{15} = 20.84667$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{1.19733}{15}} = \sqrt{0.07982} = 0.28253$$

Valor estadístico:

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.3 - 20.84667}{0.28253} = 1.60454$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{20.84667 - 20.4}{0.28253} = 1.58097$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\text{máx}} \geq h \quad 1.60454 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

$$t_{\text{mín}} \geq h \quad 1.58097 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Zulema son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Grismery

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	2	4	1	3	5	6	11	12	15	9	7	8	10	13	14
---------	---	---	---	---	---	---	----	----	----	---	---	---	----	----	----

Anexos

Result	20.3	20.4	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.7	20.8	20.8	21.0	21.2
--------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{309.3}{15} = 20.62$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.804}{15}} = \sqrt{0.0536} = 0.23152$$

Valor estadístico:

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.62}{0.23152} = 2.50518$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{20.62 - 20.3}{0.23152} = 1.38217$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\text{máx}} \geq h_{2.50518} \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

$$t_{\text{mín}} \geq h_{1.38217} \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Grismery son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Diana

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	1	4	9	10	14	2	6	5	12	13	8	11	15	3	7
Result	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.7	20.8	20.8	20.8	21.0	21.0	21.0	21.1	21.2

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{311.5}{15} = 20.76667$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.85333}{15}} = \sqrt{0.05689} = 0.23851$$

Valor estadístico:

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.76667}{0.23851} = 1.81682$$

Anexos

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{20.76667 - 20.5}{0.23851} = 1.11807$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\max} \geq h1.81682 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

$$t_{\min} \geq h1.11807 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Diana son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Hilda

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	6	7	8	14	10	1	2	11	12	13	4	3	5	9	15
Result	20.3	20.5	20.5	20.5	20.7	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.9	21.0	21.0	21.0	21.0

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{311.4}{15} = 20.76$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.676}{15}} = \sqrt{0.04507} = 0.21229$$

Valor estadístico:

$$t_{\max} = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{S} = \frac{21.0 - 20.76}{0.21229} = 1.13053$$

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{20.76 - 20.3}{0.21229} = 2.16685$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\max} \geq h1.13053 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

$$t_{\min} \geq h2.16685 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

Anexos

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Hilda son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Dalia

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	5	4	6	12	13	10	2	7	8	1	3	9	11	14	15
Result	20.4	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	20.8	21.0	21.0	21.2

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{310.7}{15} = 20.71333$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.717}{15}} = \sqrt{0.04782} = 0.21868$$

Valor estadístico:

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.71333}{0.21868} = 2.22549$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{20.71333 - 20.4}{0.21868} = 1.43282$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\text{máx}} \geq h \quad 2.22549 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

$$t_{\text{mín}} \geq h \quad 1.43282 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Dalia son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Blanca

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	4	5	6	7	8	10	12	15	13	1	3	9	11	14	2
---------	---	---	---	---	---	----	----	----	----	---	---	---	----	----	---

Anexos

Result	20.4	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.9
--------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{309.4}{15} = 20.62667$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.455}{15}} = \sqrt{0.03035} = 0.17420$$

Valor estadístico:

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{20.9 - 20.626667}{0.17420} = 1.56906$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{20.62667 - 20.4}{0.17420} = 1.30121$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\text{máx}} \geq h1.56906 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

$$t_{\text{mín}} \geq h1.30121 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Blanca son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Arais

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	9	12	15	7	13	3	4	8	11	2	5	6	10	14	1
Result	20.5	20.5	20.5	20.6	20.6	20.7	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	20.8	20.8	21.0	21.2

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{310.9}{15} = 20.72667$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.509}{15}} = \sqrt{0.03396} = 0.18427$$

Valor estadístico:

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.72667}{0.18427} = 2.56868$$

Anexos

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{20.72667 - 20.5}{0.18427} = 1.23010$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\max} \geq h2.56868 \geq 2.549 \text{ se cumple}$$

$$t_{\min} \geq h1.23010 \geq 2.549 \text{ no se cumple}$$

Como el valor estadístico máximo es mayor que su valor límite, el resultado máximo de las réplicas es erróneo por lo tanto se excluye, y se realiza nuevamente el análisis.

Réplica	9	12	15	7	13	3	4	8	11	2	5	6	10	14
Result	20.5	20.5	20.5	20.6	20.6	20.7	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	20.8	20.8	21.0

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{289.7}{14} = 20.69286$$

$$\text{Desviación típica: } S = \sqrt{\frac{0.26929}{14}} = \sqrt{0.01923} = 0.13869$$

Valor estadístico:

$$t_{\max} = \frac{21.0 - 20.69286}{0.13869} = 2.21458$$

$$t_{\min} = \frac{20.69286 - 20.5}{0.13869} = 1.39058$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=14$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\max} \geq h2.21458 \geq 2.507 \text{ no se cumple}$$

$$t_{\min} \geq h1.39058 \geq 2.507 \text{ no se cumple}$$

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Arais son correctos. Solo se elimina la réplica número 1 por poseer un valor erróneo.

Tabla resumen de los resultados arrojados de la evaluación de normalidad de las observaciones. (Anexo E)

Anexos

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Cant. excluida	1	-	1	-	-	-	-	-	-	1
Réplica excluida	10	-	5	-	-	-	-	-	-	1

Comprobando si hay diferencia significativa entre la media muestral de cada analista y la media aceptable de la muestra de referencia según Anexo F

Analista: Olga Lidia

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15
Result	20.7	20.6	20.5	20.7	20.7	20.5	20.7	20.5	20.8	20.5	20.7	21.0	20.5	20.8

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$\bar{X} = \frac{289.2}{14} = 20.65714$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{5974.34 - \frac{83636.64}{14}}{14 - 1} = \frac{5974.34 - 5974.046}{13} = 0.02264$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.02264} = 0.15046$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}}(13)}{\sqrt{14}} \right] * 0.15046 = [0.577] * 0.15046 = 0.08681$$

$$m_0 = 20.6$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra n=14 y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

Anexos

$$\text{Hipótesis: } |\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|20.65714 - 20.6| > 0.08681$$

0.05714 > 0.08681 no se cumple, no se rechaza.

Como la diferencia entre las medias es menor que su valor indicado no se rechaza la hipótesis, por lo tanto no hay diferencia significativa entre la media de la analista Olga Lidia y la media de la muestra de referencia.

Analista: Mileidy

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	20.6	20.5	20.5	20.5	20.7	20.6	20.8	20.8	20.7	21.0	20.5	20.5	21.0	21.2	20.5

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{310.4}{15} = 20.69333$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{6423.92 - \frac{96348.16}{15}}{15 - 1} = \frac{6423.92 - 6423.2107}{14} = 0.05067$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.05067} = 0.22509$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}}(14)}{\sqrt{15}} \right] * 0.22509 = [0.554] * 0.22509 = 0.12470$$

$$m_0 = 20.6$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra n=15 y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$\text{Hipótesis: } |\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|20.69333 - 20.6| > 0.12470$$

0.09333 > 0.12470 no se cumple, no se rechaza.

Anexos

Como la diferencia entre las medias es menor que su valor indicado no se rechaza la hipótesis, por lo tanto no hay diferencia significativa entre la media de la analista Mileidy y la media de la muestra de referencia.

Analista: Luque

Datos:

Réplica	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	20.6	20.5	20.8	20.5	20.2	20.5	20.5	20.6	20.7	20.5	20.5	21.0	20.5	20.5

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{287.9}{14} = 20.56429$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{5920.89 - \frac{82886.41}{14}}{14 - 1} = \frac{5920.86 - 5920.4579}{13} = 0.03324$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.03324} = 0.18232$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}}(13)}{\sqrt{14}} \right] * 0.18232 = [0.577] * 0.18232 = 0.10520$$

$$m_0 = 20.6$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra $n=14$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$\text{Hipótesis: } |\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|20.56429 - 20.6| > 0.10520$$

$$|-0.03571| > 0.08681$$

$0.03571 > 0.08681$ no se cumple, no se rechaza.

Como la diferencia entre las medias es menor que su valor indicado no se rechaza la hipótesis, por lo tanto no hay diferencia significativa entre la media del analista Luque y la media de la muestra de referencia.

Analista: Zulema

Anexos

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	20.9	20.7	20.4	21.3	21.2	21.0	20.7	20.8	20.7	20.8	20.6	20.5	21.3	21.2	20.6

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{312.7}{15} = 20.84667$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{6519.95 - \frac{97781.29}{15}}{15 - 1} = \frac{6519.95 - 6518.7527}{14} = 0.08552$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.08552} = 0.29244$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}}(14)}{\sqrt{15}} \right] * 0.29244 = [0.554] * 0.29244 = 0.16201$$

$$m_0 = 20.6$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra n=15 y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$\text{Hipótesis: } |\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|20.84667 - 20.6| > 0.16201$$

$$0.24667 > 0.16201 \text{ se cumple, se rechaza.}$$

Como la diferencia entre las medias es mayor que su valor indicado se rechaza la hipótesis, por lo tanto hay diferencia significativa entre la media de la analista Zulema y la media de la muestra de referencia.

Analista: Grismery

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	20.5	20.3	20.	20.	20.	20.	20.	20.	20.	20.	20.	20.	21.	21.	20.

Anexos

			5	4	5	5	7	8	6	8	5	5	0	2	5
--	--	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Media muestral: $\bar{X} = \frac{309.3}{15} = 20.62$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{6378.57 - \frac{95666.49}{15}}{15 - 1} = \frac{6378.57 - 6377.766}{14} = 0.05743$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.05743} = 0.23964$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}}(14)}{\sqrt{15}} \right] * 0.23964 = [0.554] * 0.23964 = 0.13276$$

$m_0 = 20.6$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

Hipótesis: $|\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$

$$|20.62 - 20.6| > 0.23964$$

$0.02 > 0.23964$ no se cumple, no se rechaza.

Como la diferencia entre las medias es menor que su valor indicado no se rechaza la hipótesis, por lo tanto no hay diferencia significativa entre la media de la analista Grismery y la media de la muestra de referencia

Analista: Diana

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	20.5	20.6	21.1	20.5	20.8	20.7	21.2	21.0	20.5	20.5	21.0	20.8	20.8	20.5	21.0

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{311.5}{15} = 20.76667$$

Anexos

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{6469.67 - \frac{97032.25}{15}}{15 - 1} = \frac{6469.67 - 6468.81667}{14} = 0.06095$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.06095} = 0.24689$$

$$\left[\frac{t_{1 - \frac{\alpha}{2}(v)}}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1 - \frac{0.05}{2}(14)}}{\sqrt{15}} \right] * 0.24689 = [0.554] * 0.24689 = 0.13677$$

$$m_0 = 20.6$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$\text{Hipótesis: } |\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1 - \frac{\alpha}{2}(v)}}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|20.76667 - 20.6| > 0.13677$$

$0.16667 > 0.13677$ se cumple, se rechaza.

Como la diferencia entre las medias es mayor que su valor indicado se rechaza la hipótesis, por lo tanto hay diferencia significativa entre la media de la analista Diana y la media de la muestra de referencia.

Analista: Hilda

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	20.8	20.8	21.0	20.9	21.0	20.3	20.5	20.5	21.0	20.7	20.8	20.8	20.8	20.5	21.0

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{311.4}{15} = 20.76$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{6465.34 - \frac{96969.96}{15}}{15 - 1} = \frac{6465.34 - 6464.664}{14} = 0.04829$$

Anexos

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.04829} = 0.21974$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)}}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}(14)}}{\sqrt{15}} \right] * 0.21974 = [0.554] * 0.21974 = 0.12174$$

$$m_0 = 20.6$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$\text{Hipótesis: } |\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)}}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|20.76 - 20.6| > 0.12174$$

$0.16 > 0.12174$ se cumple, se rechaza.

Como la diferencia entre las medias es mayor que su valor indicado se rechaza la hipótesis, por lo tanto hay diferencia significativa entre la media de la analista Hilda y la media de la muestra de referencia.

Analista: Dalia

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	20.8	20.7	20.8	20.5	20.4	20.5	20.7	20.7	20.8	20.6	21.0	20.5	20.5	21.0	21.2

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{310.7}{15} = 20.71333$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{6436.35 - \frac{96534.49}{15}}{15 - 1} = \frac{6436.35 - 6435.63267}{14} = 0.05124$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.05124} = 0.22636$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)}}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}(14)}}{\sqrt{15}} \right] * 0.22636 = [0.554] * 0.22636 = 0.12540$$

Anexos

$$m_0 = 20.6$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$\text{Hipótesis: } |\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|20.71333 - 20.6| > 0.12540$$

$$0.11333 > 0.12174 \text{ no se cumple, no se rechaza.}$$

Como la diferencia entre las medias es menor que su valor indicado no se rechaza la hipótesis, por lo tanto no hay diferencia significativa entre la media de la analista Dalia y la media de la muestra de referencia

Analista: Blanca

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	20.8	20.9	20.8	20.4	20.5	20.5	20.5	20.5	20.8	20.5	20.8	20.5	20.6	20.8	20.5

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{309.4}{15} = 20.62667$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{6382.28 - \frac{95728.36}{15}}{15 - 1} = \frac{6382.28 - 6381.89067}{14} = 0.02781$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.02781} = 0.16676$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}}(14)}{\sqrt{15}} \right] * 0.16676 = [0.554] * 0.16676 = 0.09239$$

$$m_0 = 20.6$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$\text{Hipótesis: } |\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

Anexos

$$|20.62667 - 20.6| > 0.09239$$

0.02667 > 0.09239 no se cumple, no se rechaza.

Como la diferencia entre las medias es menor que su valor indicado no se rechaza la hipótesis, por lo tanto no hay diferencia significativa entre la media de la analista Blanca y la media de la muestra de referencia

Analista: Arais

Datos:

Réplica	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	20.8	20.7	20.7	20.8	20.8	20.6	20.7	20.5	20.8	20.7	20.5	20.6	21.0	20.5

$$\text{Media muestral: } \bar{X} = \frac{289.7}{14} = 20.69286$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{5994.99 - \frac{83926.09}{14}}{14 - 1} = \frac{5994.99 - 5994.72071}{13} = 0.02071$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.02071} = 0.14392$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}}(14)}{\sqrt{15}} \right] * 0.14392 = [0.577] * 0.14392 = 0.08304$$

$$m_0 = 20.6$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra n=14 y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$\text{Hipótesis: } |\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|20.69286 - 20.6| > 0.08304$$

0.09286 > 0.08304 se cumple, se rechaza.

Anexos

Como la diferencia entre las medias es mayor que su valor indicado se rechaza la hipótesis, por lo tanto hay diferencia significativa entre la media de la analista Arais y la media de la muestra de referencia.

Tabla resumen de los resultados arrojados de la comparación entre la media de cada analista y la media del material de referencia. (Anexo F)

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Rechazo	-	-	-	Si	-	Si	Si	-	-	Si
Presencia de Sesgo	-	-	-	Si	-	Si	Si	-	-	Si

En los resultados de los ensayos realizados por las analistas Zulema, Diana, Hilda y Arais se detectó presencia de sesgo o error sistemático, para los cuales se **definirá las causas asignables** y posteriormente se **tomarán las medidas correctivas**.

5.- Evaluación periódica del analista a partir de un analista de referencia.

Datos:

Analista	Réplicas														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Referencia	20.7	20.5	20.5	20.5	20.8	20.8	20.7	20.7	20.7	20.7	20.5	20.6	20.6	20.7	20.7
Olga Lidia	20.7	20.6	20.5	20.7	20.7	20.5	20.7	20.5	20.8	21.3	20.5	20.7	21.0	20.5	20.8
Mileidy	20.6	20.5	20.5	20.5	20.7	20.6	20.8	20.8	20.7	21.0	20.5	20.5	21.0	21.2	20.5
Luque	20.6	20.5	20.8	20.5	21.2	20.2	20.5	20.5	20.6	20.7	20.5	20.5	21.0	20.5	20.5
Zulema	20.9	20.7	20.4	21.3	21.2	21.0	20.7	20.8	20.7	20.8	20.6	20.5	21.3	21.2	20.6
Grismery	20.5	20.3	20.5	20.4	20.5	20.5	20.7	20.8	20.6	20.8	20.5	20.5	21.0	21.2	20.5
Diana	20.5	20.6	21.1	20.5	20.8	20.7	21.2	21.0	20.5	20.5	21.0	20.8	20.8	20.5	21.0

Anexos

Hilda	20.8	20.8	21.0	20.9	21.0	20.3	20.5	20.5	21.0	20.7	20.8	20.8	20.8	20.5	21.0
Dalia	20.8	20.7	20.8	20.5	20.4	20.5	20.7	20.7	20.8	20.6	21.0	20.5	20.5	21.0	21.2
Blanca	20.8	20.9	20.8	20.4	20.5	20.5	20.5	20.5	20.8	20.5	20.8	20.5	20.6	20.8	20.5
Arais	21.2	20.8	20.7	20.7	20.8	20.8	20.6	20.7	20.5	20.8	20.7	20.5	20.6	21.0	20.5

Determinación de normalidad de los resultados de las observaciones de cada analista según Anexo G.

Analista: Referencia

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	2	3	4	11	12	13	1	7	8	9	10	14	15	5	6
Resultados	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.6	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8

n=15

Media Muestral:
$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{309.7}{15} = 20.64667$$

Desviación típica muestral:
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.15733}{15-1}} = \sqrt{0.01124} = 0.10601$$

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{20.8 - 20.64667}{0.10601} = 1.44637$$

$$t_{m\acute{i}n} = \frac{\bar{X} - X_{m\acute{i}n}}{S} = \frac{20.64667 - 20.5}{0.10601} = 1.38355$$

Tabla de Valores límites "h" (valores críticos de la Dcima de Grubbs) para $\alpha = 5\%$.

Tamaño de muestra (n)	Valor límite ($\alpha = 5\%$)
8	2.126
9	2.215
10	2.290
11	2.355
12	2.412
13	2.432

Anexos

14	2.507
15	2.549

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis: $t_{m\acute{a}x} \geq h$ y $t_{m\acute{i}n} \geq h$

$1.44637 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$1.38355 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por el Analista de Referencia son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Olga Lidia

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	3	6	8	11	14	2	1	4	5	7	12	9	15	13	10
Resultados	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	21.0	21.3

$n=15$

Media Muestral: $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{310.5}{15} = 20.7$

Desviación típica muestral: $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.68}{15-1}} = \sqrt{0.04857} = 0.22039$

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{21.3 - 20.7}{0.22039} = 2.72246$$

$$t_{m\acute{i}n} = \frac{\bar{X} - X_{m\acute{i}n}}{S} = \frac{20.7 - 20.5}{0.22039} = 0.90749$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis: $t_{m\acute{a}x} \geq h$ y $t_{m\acute{i}n} \geq h$

$2.72246 \geq 2.549$ se cumple, se rechaza, no es correcto por lo tanto se excluye.

$0.90749 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es mayor que su valor límite, el resultado máximo de las réplicas es erróneo por lo tanto se excluye, y se realiza nuevamente el análisis.

Anexos

Réplica	3	6	8	11	14	2	1	4	5	7	12	9	15	13
Resultados	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.7	20.7	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	21.0

n=14

Media Muestral: $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{289.2}{14} = 20.65714$

Desviación típica muestral: $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.29429}{14-1}} = \sqrt{0.02264} = 0.15046$

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{21.0 - 20.65714}{0.15046} = 2.27877$$

$$t_{m\acute{i}n} = \frac{\bar{X} - X_{m\acute{i}n}}{S} = \frac{20.65714 - 20.5}{0.15046} = 1.04444$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis: $t_{m\acute{a}x} \geq h$ y $t_{m\acute{i}n} \geq h$

$2.27877 \geq 2.507$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$1.04444 \geq 2.507$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por el analista Olga Lidia son correctos. Solo se elimina la réplica número 10 por poseer un valor erróneo.

Analista: Mileidy

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	2	3	4	11	12	15	1	6	5	9	7	8	10	13	14
Resultados	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.6	20.7	20.7	20.8	20.8	21.0	21.0	21.2

n=15

Media Muestral: $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{310.4}{15} = 20.69333$

Desviación típica muestral: $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.70933}{15-1}} = \sqrt{0.05067} = 0.22509$

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.69333}{0.22509} = 2.25093$$

Anexos

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{20.69333 - 20.5}{0.22509} = 0.85891$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis: $t_{\max} \geq h$ y $t_{\min} \geq h$

$2.25093 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$0.85891 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por el analista Mileidy son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Luque

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	6	2	4	7	8	11	12	14	15	1	9	10	3	13	5
Resultado	20.2	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.6	20.7	20.8	21.0	21.2
s															

n=15

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{309.1}{15} = 20.60667$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.80933}{15-1}} = \sqrt{0.05781} = 0.24044$$

$$t_{\max} = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.60667}{0.24044} = 2.46774$$

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{20.60667 - 20.2}{0.24044} = 1.69137$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis: $t_{\max} \geq h$ y $t_{\min} \geq h$

$2.46774 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$1.69137 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Anexos

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por el analista Luque son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Zulema

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	3	12	11	15	2	7	9	8	10	1	6	5	14	4	13
Resultado	20.4	20.5	20.6	20.6	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	20.9	21.0	21.2	21.2	21.3	21.3
s															

n=15

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{312.7}{15} = 20.84667$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1.19733}{15-1}} = \sqrt{0.08552} = 0.29244$$

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.3 - 20.84667}{0.29244} = 1.55015$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{20.84667 - 20.4}{0.29244} = 1.52736$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

$$\text{Hipótesis: } t_{\text{máx}} \geq h \quad \text{y} \quad t_{\text{mín}} \geq h$$

$1.55015 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$1.52736 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Zulema son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Grismery

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	2	4	1	3	5	6	11	12	15	9	7	8	10	13	14
Resultado	20.3	20.4	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.7	20.8	20.8	21.0	21.2
s															

Anexos

n=15

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{309.3}{15} = 20.62$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.804}{15-1}} = \sqrt{0.05743} = 0.23964$$

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.62}{0.23964} = 2.42027$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{20.62 - 20.3}{0.23964} = 1.33532$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis: $t_{\text{máx}} \geq h$ $yt_{\text{mín}} \geq h$

$2.42027 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$1.33532 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Grismery son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Diana

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	1	4	9	10	14	2	6	5	12	13	8	11	15	3	7
Resultado	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.7	20.8	20.8	20.8	21.0	21.0	21.0	21.1	21.2
s															

n=15

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{311.5}{15} = 20.76667$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.85333}{15-1}} = \sqrt{0.06095} = 0.24689$$

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.76667}{0.24689} = 1.75520$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{20.76667 - 20.5}{0.24689} = 1.08012$$

Anexos

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis: $t_{m\acute{a}x} \geq h$ $y t_{m\acute{i}n} \geq h$

$1.75520 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$1.08012 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Diana son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Hilda

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	6	7	8	14	10	1	2	11	12	13	4	3	5	9	15
Resultados	20.3	20.5	20.5	20.5	20.7	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.9	21.0	21.0	21.0	21.0

$n=15$

Media Muestral: $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{311.4}{15} = 20.76$

Desviación típica muestral: $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.676}{15-1}} = \sqrt{0.04829} = 0.21974$

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{21.0 - 20.76}{0.21974} = 1.09220$$

$$t_{m\acute{i}n} = \frac{\bar{X} - X_{m\acute{i}n}}{S} = \frac{20.76 - 20.3}{0.21974} = 2.09338$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis: $t_{m\acute{a}x} \geq h$ y $t_{m\acute{i}n} \geq h$

$1.09220 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$2.09338 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Hilda son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Anexos

Analista: Dalia

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	5	4	6	12	13	10	2	7	8	1	3	9	11	14	15
Resultados	20.4	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	20.8	21.0	21.0	21.2

n=15

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{310.7}{15} = 20.71333$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.71733}{15-1}} = \sqrt{0.05124} = 0.22636$$

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.71333}{0.22636} = 2.14998$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{20.71333 - 20.4}{0.22636} = 1.38424$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis: $t_{\text{máx}} \geq h$ y $t_{\text{mín}} \geq h$

$2.14998 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$1.38424 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Dalia son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Blanca

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	4	5	6	7	8	10	12	15	13	1	3	9	11	14	2
Resultados	20.4	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.6	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.9

n=15

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{309.4}{15} = 20.62667$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.38933}{15-1}} = \sqrt{0.02781} = 0.16676$$

Anexos

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{20.9 - 20.62667}{0.16676} = 1.63906$$

$$t_{m\acute{i}n} = \frac{\bar{X} - X_{m\acute{i}n}}{S} = \frac{20.62667 - 20.4}{0.16676} = 1.35922$$

Comparaci3n del valor obtenido con su valor cr3tico (valor l3mite) para $\alpha = 5\%$

Hip3tesis: $t_{m\acute{a}x} \geq h$ y $t_{m\acute{i}n} \geq h$

$1.63906 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$1.35922 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estad3stico m3ximo es menor que su valor l3mite y el valor estad3stico m3nimo tambi3n, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Blanca son correctos.

No se elimina ninguna de las r3plicas.

Analista: Arais

Datos ordenados de menor a mayor:

R3plica	9	12	15	7	13	3	4	8	11	2	5	6	10	14	1
Resultados	20.5	20.5	20.5	2.6	20.6	20.7	20.7	20.7	20.7	20.8	20.8	20.8	20.8	21.0	21.2

$n=15$

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{310.9}{15} = 20.72667$$

$$\text{Desviaci3n t3pica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.50933}{15-1}} = \sqrt{0.03638} = 0.19074$$

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{21.2 - 20.72667}{0.19074} = 2.48159$$

$$t_{m\acute{i}n} = \frac{\bar{X} - X_{m\acute{i}n}}{S} = \frac{20.72667 - 20.5}{0.19074} = 1.18837$$

Comparaci3n del valor obtenido con su valor cr3tico (valor l3mite) para $\alpha = 5\%$

Hip3tesis: $t_{m\acute{a}x} \geq h$ y $t_{m\acute{i}n} \geq h$

$2.48159 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$1.18837 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Anexos

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Arais son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Tabla resumen de los resultados arrojados de la evaluación de normalidad de las observaciones. (Anexo G)

	Analistas										
	Referencia	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Cant. excluida	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Réplica excluida	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Comparando las varianzas o desviaciones típicas de cada analista con el analista de referencia según Anexo H.

Analista: Olga Lidia

	Analistas	
	Olga Lidia	Referencia
Tamaño de muestra (n)	14	15
$\sum X_i$	289.2	309.7
$\sum X_i^2$	5974.34	6394.43
S^2	0.02264	0.01124
Nivel de significación (α)	5%	

Tabla de Valores superiores de F para $\alpha = 5\%$:

$n_2 \backslash n_1$	8	9	10	11	12	13	14	15
8	4.99	4.90	4.82	4.76	4.71	4.67	4.63	4.60
9	4.53	4.43	4.36	4.30	4.24	4.20	4.16	4.13

Anexos

10	4.20	4.10	4.03	3.96	3.91	3.87	3.83	3.80
11	3.95	3.85	3.78	3.72	3.66	3.62	3.58	3.55
12	3.76	3.66	3.59	3.53	3.47	3.43	3.39	3.36
13	3.61	3.51	3.44	3.37	3.32	3.28	3.21	3.18
14	3.48	3.39	3.31	3.25	3.20	3.15	3.12	3.08
15	3.38	3.29	3.21	3.15	3.09	3.05	3.01	2.98

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{Olga\ Lidia}^2}{S_{Referencia}^2} = 2.01413$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)} = F_{1-\frac{0.05}{2}(14;15)} = 3.01$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}} = \frac{1}{3.01} = 0.33223$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}$

2.01413 < 0.33223 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Olga Lidia y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Mileidy

	Analistas	
	Mileidy	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	310.4	309.7
$\sum X_i^2$	6423.92	6394.43
s^2	0.05067	0.01124
Nivel de significación (α)	5%	

Anexos

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{Mileidy}^2}{S_{Referencia}^2} = 4.50801$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)} = F_{1-\frac{0.05}{2}(15;15)} = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}$

4.50801 < 0.33557 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Mileidy y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Luque

	Analistas	
	Luque	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	309.1	309.7
$\sum X_i^2$	6370.33	6394.43
S^2	0.05781	0.01124
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{Luque}^2}{S_{Referencia}^2} = 5.14324$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)} = F_{1-\frac{0.05}{2}(15;15)} = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Anexos

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)}$

5.14324 < 0.33557 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)}\right)$ se considera que la varianza del analista

Luque y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Zulema

	Analistas	
	Zulema	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	312.7	309.7
$\sum X_i^2$	6519.95	6394.43
S^2	0.08552	0.01124
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{Zulema}^2}{S_{Referencia}^2} = 7.60854$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2) = F_{1-\frac{0.05}{2}}(15;15) = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)}$

7.60854 < 0.33557 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Zulema y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Anexos

Analista: Grismery

	Analistas	
	Grismery	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	309.3	309.7
$\sum X_i^2$	6378.57	6394.43
S^2	0.05743	0.01124
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{Grismery}^2}{S_{Referencia}^2} = 5.10943$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)} = F_{1-\frac{0.05}{2}(15;15)} = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}$

5.10943 < 0.33557 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Grismery y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Diana

	Analistas	
	Diana	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	311.5	309.7

Anexos

$\sum X_i^2$	6469.67	6394.43
S^2	0.06095	0.01124
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{Diana}^2}{S_{Referencia}^2} = 5.4226$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)} = F_{1-\frac{0.05}{2}(15;15)} = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}$

5.4226 < 0.33557 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Diana y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Hilda

	Analistas	
	Hilda	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	311.4	309.7
$\sum X_i^2$	6465.34	6394.43
S^2	0.04829	0.01124
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{Hilda}^2}{S_{Referencia}^2} = 4.29626$$

Anexos

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2) = F_{1-\frac{0.05}{2}}(15;15) = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)}$

4.29626 < 0.33557 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Hilda y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Dalia

	Analistas	
	Dalia	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	310.7	309.7
$\sum X_i^2$	6436.35	6394.43
S^2	0.05124	0.01124
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{Dalia}^2}{S_{Referencia}^2} = 4.55872$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2) = F_{1-\frac{0.05}{2}}(15;15) = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)}$

4.55872 < 0.33557 no se cumple

Anexos

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Dalia y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Blanca

	Analistas	
	Blanca	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	309.4	309.7
$\sum X_i^2$	6382.28	6394.43
S^2	0.02781	0.01124
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{Blanca}^2}{S_{Referencia}^2} = 2.4742$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2) = F_{1-\frac{0.05}{2}}(15;15) = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)}$

2.4742 < 0.33557 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}}(n_1;n_2)}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Blanca y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Arais

	Analistas

Anexos

	Arais	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	310.9	309.7
$\sum X_i^2$	6444.43	6394.43
s^2	0.03638	0.01124
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{Arais}^2}{S_{Referencia}^2} = 3.23665$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)} = F_{1-\frac{0.05}{2}(15;15)} = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}$

3.23665 < 0.33557 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Arais y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Tabla resumen de los resultados arrojados de la comparación de las varianzas o desviaciones típicas de los analistas con la del analista de referencia. (Anexo H)

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Diferencia significativa	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no

Comparando las medias de cada analista con el analista de referencia según Anexo I:

Analista: Olga Lidia

Anexos

	Analistas	
	Olga Lidia (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	14	15
$\sum X_i$	289.2	309.7
\bar{X}_i	20.65714	20.64667
$\sum X_i^2$	5974.34	6394.43
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(14+15)-2 =27	
Nivel de significación (α)	5%	

$$\sum (X_i - \bar{X}_i)^2 = \sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n_i}$$

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 5974.34 - \frac{83636.64}{14} = 5974.34 - 5974.04571 = 0.29429$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = \sum X_2^2 - \frac{(\sum X_2)^2}{n_2} = 6394.43 - \frac{95914.09}{15} = 6394.43 - 6394.27267 = 0.15733$$

$$S_d = \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 * n_2} * \frac{\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 + \sum (X_2 - \bar{X}_2)^2}{(n_1 + n_2) - 2}}$$

$$S_d = \sqrt{\frac{14 + 15}{14 * 15} * \frac{0.29429 + 0.15733}{27}} = \sqrt{\frac{29}{210} * \frac{0.45162}{27}} = \sqrt{\frac{13.09698}{5670}} = \sqrt{0.00231} = 0.04806$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.052 * 0.04806 = 0.098619$$

Tabla de valores de $t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)}$ correspondiente a $\alpha = 5\%$:

v=(n1+n2)-2	$t_{0.975}$	v=(n1+n2)-2	$t_{0.975}$
14	2.145	22	2.074
15	2.131	23	2.069
16	2.120	24	2.064

Anexos

17	2.110	25	2.060
18	2.101	26	2.056
19	2.093	27	2.052
20	2.086	28	2.048
21	2.080	29	2.045

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|20.65714 - 20.64667| > 0.098619$$

$|0.01047| > 0.098619$ no se cumple

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista Olga Lidia y al analista de Referencia.

Analista: Mileidy

	Analistas	
	Mileidy (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	310.4	309.7
\bar{X}_i	20.69333	20.64667
$\sum X_i^2$	6423.92	6394.43
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(15+15)-2 =28	
Nivel de significación (α)	5%	

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 6423.92 - \frac{96348.16}{15} = 6423.92 - 6423.21067 = 0.70933$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0.15733$$

Anexos

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{0.70933 + 0.15733}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{0.86666}{28}} = \sqrt{\frac{25.9998}{6300}} = \sqrt{0.00413} = 0.06427$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.06427 = 0.13162$$

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|20.69333 - 20.64667| > 0.13162$$

$|0.04666| > 0.098619$ no se cumple

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista Mileidy y al analista de Referencia.

Analista: Luque

	Analistas	
	Luque (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	309.1	309.7
\bar{X}_i	20.60667	20.64667
$\sum X_i^2$	6370.33	6394.43
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(15+15)-2 =28	
Nivel de significación (α)	5%	

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 6370.33 - \frac{95542.81}{15} = 6370.33 - 6369.52067 = 0.80933$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0.15733$$

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{0.80933 + 0.15733}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{0.96666}{28}} = \sqrt{\frac{28.9998}{6300}} = \sqrt{0.00806} = 0.08978$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.08978 = 0.18387$$

Anexos

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|20.60667 - 20.64667| > 0.18387$$

$$|-0.04| > 0.098619$$

0.04 > 0.098619 no se cumple

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes al analista Luque y al analista de Referencia.

Analista: Zulema

	Analistas	
	Zulema (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	312.7	309.7
\bar{X}_i	20.84667	20.64667
$\sum X_i^2$	6519.95	6394.43
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(15+15)-2 =28	
Nivel de significación (α)	5%	

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 6519.95 - \frac{97781.29}{15} = 6519.95 - 6518.75267 = 1.19733$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0.15733$$

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{1.19733 + 0.15733}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{1.35466}{28}} = \sqrt{\frac{40.6398}{6300}} = \sqrt{0.00645} = 0.08031$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.08031 = 0.16447$$

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|20.84667 - 20.64667| > 0.16447$$

Anexos

$|0.20| > 0.16447$ se cumple

Como se cumple la hipótesis, se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista Zulema y al analista de Referencia, por lo que se consideran fallidos los ensayos realizados por la analista Zulema.

Analista: Grismery

	Analistas	
	Grismery (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	309.3	309.7
\bar{X}_i	20.62	20.64667
$\sum X_i^2$	6378.57	6394.43
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(15+15)-2 =28	
Nivel de significación (α)	5%	

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 6378.57 - \frac{95666.49}{15} = 6378.57 - 6377.766 = 0.804$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0.15733$$

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{0.804 + 0.15733}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{0.96133}{28}} = \sqrt{\frac{28.8399}{6300}} = \sqrt{0.00458} = 0.06768$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.06768 = 0.13861$$

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|20.62 - 20.64667| > 0.13861$$

$$|-0.02667| > 0.13861$$

$0.02667 > 0.13861$ no se cumple

Anexos

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista Grismery y al analista de Referencia.

Analista: Diana

	Analistas	
	Diana (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	311.5	309.7
\bar{X}_i	20.76667	20.64667
$\sum X_i^2$	6469.67	6394.43
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(15+15)-2 =28	
Nivel de significación (α)	5%	

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 6469.67 - \frac{97032.25}{15} = 6469.67 - 6468.81667 = 0.85333$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0.15733$$

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{0.85333 + 0.15733}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{1.01066}{28}} = \sqrt{\frac{30.3198}{6300}} = \sqrt{0.00481} = 0.06935$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.06935 = 0.14203$$

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|20.76667 - 20.64667| > 0.14203$$

|0.12| > 0.14203 no se cumple

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista Diana y al analista de Referencia.

Analista: Hilda

	Analistas

Anexos

	Hilda (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	311.4	309.7
\bar{X}_i	20.76	20.64667
$\sum X_i^2$	6465.34	6394.43
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(15+15)-2 =28	
Nivel de significación (α)	5%	

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 6465.34 - \frac{96969.96}{15} = 6465.34 - 6464.664 = 0.676$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0.15733$$

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{0.676 + 0.15733}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{0.83333}{28}} = \sqrt{\frac{24.9999}{6300}} = \sqrt{0.00397} = 0.06301$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.06301 = 0.12904$$

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|20.76 - 20.64667| > 0.12904$$

$|0.11333| > 0.12904$ no se cumple

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista Hilda y al analista de Referencia.

Analista: Dalia

	Analistas	
	Dalia (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	310.7	309.7

Anexos

\bar{X}_i	20.71333	20.64667
$\sum X_i^2$	6436.35	6394.43
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(15+15)-2 =28	
Nivel de significación (α)	5%	

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 6436.35 - \frac{96534.49}{15} = 6436.35 - 6435.63267 = 0.72733$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0.15733$$

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{0.72733 + 0.15733}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{0.88466}{28}} = \sqrt{\frac{26.5398}{6300}} = \sqrt{0.00421} = 0.06488$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.06488 = 0.13287$$

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|20.71333 - 20.64667| > 0.13287$$

$|0.06666| > 0.13287$ no se cumple

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista Dalia y al analista de Referencia.

Analista: Blanca

	Analistas	
	Blanca (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	309.4	309.7
\bar{X}_i	20.62667	20.64667
$\sum X_i^2$	6382.28	6394.43
Grados de libertad	(15+15)-2	

Anexos

[v=(n1+n2)-2]	=28
Nivel de significación (α)	5%

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 6382.28 - \frac{95728.36}{15} = 6382.28 - 6381.89067 = 0.38933$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0.15733$$

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{0.38933 + 0.15733}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{0.54666}{28}} = \sqrt{\frac{16.3998}{6300}} = \sqrt{0.00260} = 0.05099$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.05099 = 0.10443$$

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|20.62667 - 20.64667| > 0.10443$$

$$|-0.02| > 0.10443$$

0.02 > 0.10443 no se cumple

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista Blanca y al analista de Referencia.

Analista: Arais

	Analistas	
	Arais (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	310.9	309.7
\bar{X}_i	20.72667	20.64667
$\sum X_i^2$	6444.43	6394.43
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(15+15)-2 =28	
Nivel de significación (α)	5%	

Anexos

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 6444.43 - \frac{96658.81}{15} = 6444.43 - 6443.92067 = 0.50933$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0.15733$$

$$S_d = \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 * n_2} * \frac{\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 + \sum (X_2 - \bar{X}_2)^2}{(n_1 + n_2) - 2}}$$

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{0.50933 + 0.15733}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{0.66666}{28}} = \sqrt{\frac{19.998}{6300}} = \sqrt{0.00317} = 0.0563$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.0563 = 0.1153$$

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|20.72667 - 20.64667| > 0.1153$$

$|0.08| > 0.1153$ no se cumple

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista Arais y al analista de Referencia.

Tabla resumen de los resultados arrojados de la comparación de las medias de los analistas con la del analista de referencia. (Anexo I)

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Diferencia significativa	no	no	no	si	no	no	no	no	no	no

La media de los resultados de los ensayos de la analista Zulema presenta diferencia significativa de un 5% con respecto a la media del analista de Referencia, para la cual se definirán las causas asignables y posteriormente se tomarán las medidas correctivas.

Anexo No.11

Implementación de la Instrucción en el ensayo Punto de Congelación.

Fuente: Elaboración propia

1.-Monitoreo de la Estabilidad y Precisión a través de ensayos de muestra de Control de la Calidad (CC)

Tabla de datos:

RÉPLICA	RESULTADO (°C)
1	-55,5
2	-55,6
3	-55,6
4	-55,5
5	-55,7
6	-55,7
7	-55,8
8	-55,6
9	-55,8
10	-55,7
11	-55,6
12	-55,5
13	-55,7
14	-55,5
15	-55,8
16	-55,6
17	-55,6
18	-55,6

Anexos

19	-55,8
20	-55,7

Gráfico de Individuos –Punto de Congelación

Número de observaciones = 20

0 observaciones excluidas

Distribución: Normal

Transformación: ninguna

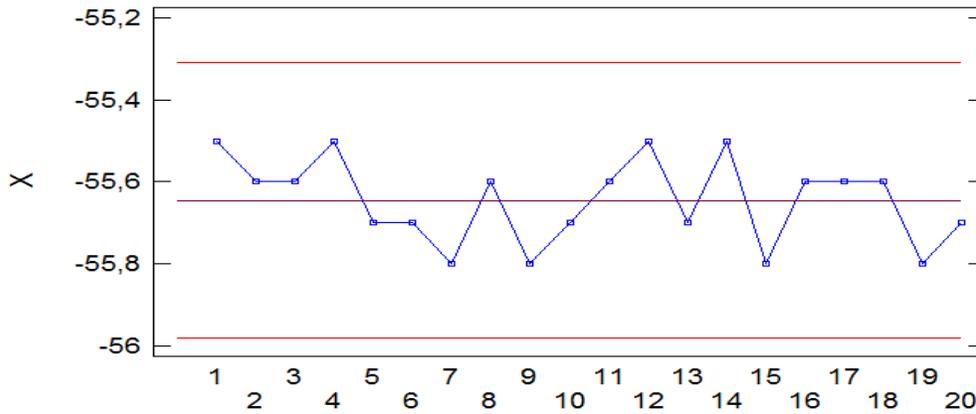
Este procedimiento crea un gráfico de valores individuales para Punto de Congelación. Los gráficos de control se construyen bajo el supuesto de que los datos provienen de una distribución normal con una media igual a -55.645°C y una desviación estándar igual a $0,111982^{\circ}\text{C}$. De los 20 puntos no excluidos mostrados en el gráfico, 0 se encuentran fuera de los límites de control en el primer gráfico, mientras que 0 están fuera de límites en el segundo. Puesto que la probabilidad de que aparezcan 0 ó más puntos fuera de límites, sólo por azar, es 1.0 si los datos provienen de la distribución supuesta no se puede rechazar la hipótesis de que el proceso se encuentra en estado de control estadístico con un nivel de confianza del 95%.

Gráfico X: 0 fuera de límites

Período	#1-20 ($^{\circ}\text{C}$)
LSC: +3.0 sigma	-55.3091
Línea Central	-55.645
LIC: -3.0 sigma	-56.9809

Anexos

Gráfico X para PUNTO DE CONGELACION

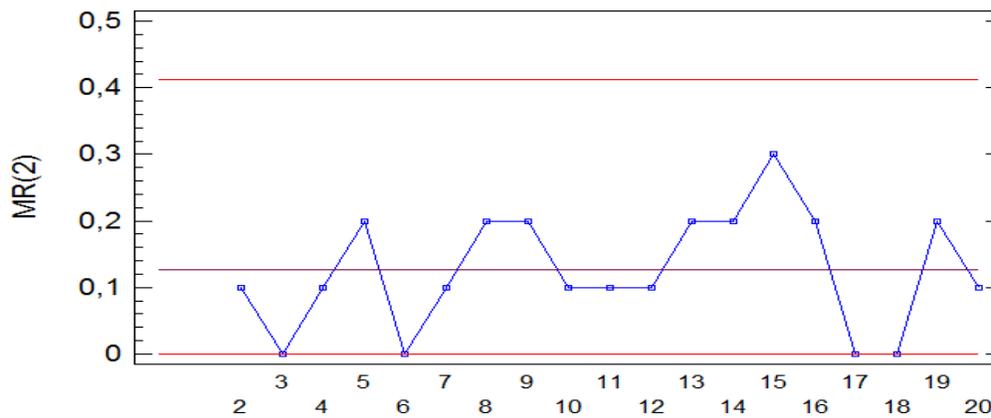


LSC = -55,31
CTR = -55,64
LIC = -55,98

Gráfico MR(2): 0 fuera de límites

Período	#1-20 (°C)
LSC: +3.0 sigma	0.41271
Línea Central	0.126316
LIC: -3.0 sigma	0.0

Gráfico MR(2) para PUNTO DE CONGELACION



LSC = 0,41
CTR = 0,13
LIC = 0,00

Estimados

Período	#1-20 (°C)
Media del proceso	-55.645
Sigma del proceso	0.111982*
MR (2) promedio	0.126316

Anexos

*Sigma estimada a partir del rango móvil promedio.

Reporte Gráfico para Individuos

Esta tabla muestra los valores que están graficados en el gráfico de control. Los puntos fuera de límites se denotan por un asterisco (*). Los puntos excluidos se denotan por una (X).

Observación	X (°C)	MR (2) (°C)
1	-55,5	
2	-55,6	0,1
3	-55,6	0,0
4	-55,5	0,1
5	-55,7	0,2
6	-55,7	0,0
7	-55,8	0,1
8	-55,6	0,2
9	-55,8	0,2
10	-55,7	0,1
11	-55,6	0,1
12	-55,5	0,1
13	-55,7	0,2
14	-55,5	0,2
15	-55,8	0,3
16	-55,6	0,2
17	-55,6	0,0
18	-55,6	0,0
19	-55,8	0,2
20	-55,7	0,1

Evaluando patrones de tendencia:

Anexos

En el gráfico X (gráfico de individuos) no hay presencia de patrones de tendencia. En el gráfico MR (2) no hay presencia de patrones de tendencia.

Cálculo del Índice de Inestabilidad:

$$S_t = \frac{0}{20} * 100 = 0\%$$

2.-Monitoreo y evaluación periódica del desempeño del sistema en términos de Veracidad y Precisión a través de ensayos de material de referencia

Tabla de datos:

Analista	Muestra	Submuestra	Resultado	
			Réplica 1 (°C)	Réplica 2 (°C)
María Isel	12202	1	-55.5	-55.6
	12202	2	-55.7	-55.6
	12202	3	-55.8	-55.8
Margarita	12202	4	-55.6	-55.5
	12202	5	-55.6	-55.6
	12202	6	-55.6	-55.6
Felisa	12202	7	-55.7	-55.8
	12202	8	-55.7	-55.7
	12202	9	-55.6	-55.5
Lisbety	12202	10	-55.6	-55.6
	12202	11	-55.6	-55.6
	12202	12	-55.5	-55.5

Anexo B: Modelo para muestras idénticas y dos réplicas. Medias y Recorridos

Muestra	Submuestras	Resultados		Medias (°C)	Recorridos (°C)
		Réplica 1 (°C)	Réplica 2 (°C)		
12202	1	-55.5	-55.6	-55.55	0.1

Anexos

12202	2	-55.7	-55.6	-55.65	0.1
12202	3	-55.8	-55.8	-55.80	0.0
12202	4	-55.6	-55.5	-55.55	0.1
12202	5	-55.6	-55.6	-55.60	0.0
12202	6	-55.6	-55.6	-55.60	0.0
12202	7	-55.7	-55.8	-55.75	0.1
12202	8	-55.7	-55.7	-55.70	0.0
12202	9	-55.6	-55.5	-55.55	0.1
12202	10	-55.6	-55.6	-55.60	0.0
12202	11	-55.6	-55.6	-55.60	0.0
12202	12	-55.5	-55.5	-55.50	0.0
			Promedio	-55.621	0.042

$$\bar{X}_{Msm} = \frac{\sum \bar{X}_{Msm}}{p} = \frac{-723.07}{12} = -55.621 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$R_{Msm} = X_{mayor} - X_{menor}$$

$$\bar{R}_{Msm} = \frac{0.5}{12} = 0.042 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Anexo C: Dócima de Cochran

Datos:

Submuestras	Recorridos ($^{\circ}\text{C}$)	R^2 ($^{\circ}\text{C}$)
1	0.1	0.01
2	0.1	0.01
3	0.0	0.00
4	0.1	0.01
5	0.0	0.00
6	0.0	0.00

Anexos

7	0.1	0.01
8	0.0	0.00
9	0.1	0.01
10	0.0	0.00
11	0.0	0.00
12	0.0	0.00
	Suma	0.05

Recorrido de mayor valor: $R_{máx}^2 = 0.01$

Suma de los recorridos: $\sum_{i=1}^p R_i^2 = 0.05$

Dócima de Cochran: $C = \frac{R_{máx}^2}{\sum_{i=1}^p R_i^2} = \frac{0.01}{0.05} = 0.2$

Comparación del estadístico obtenido con su valor crítico (valor límite) para:

Número de muestra (p): 12

Número de réplicas (n): 2

Estadístico obtenido (C)	Valor crítico $\alpha = 5\%$	Comparación
0.2	0.541	$0.2 \leq 0.541$
	Valor crítico $\alpha = 1\%$	Comparación
	0.653	$0.2 \leq 0.653$

Conclusión a partir de los criterios de aceptación o rechazo:

Como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por lo tanto no es necesario eliminar ningún valor y queda demostrado que se cumple con la Dócima de Cochran.

Anexo D: Dócima de Grubbs

Submuestras	Medias	Ordenadas	
		Submuestra	Medias
1	-55.55	3	-55.80

Anexos

2	-55.65	7	-55.75
3	-55.80	8	-55.70
4	-55.55	2	-55.65
5	-55.60	5	-55.60
6	-55.60	6	-55.60
7	-55.75	10	-55.60
8	-55.70	11	-55.60
9	-55.55	1	-55.55
10	-55.60	4	-55.55
11	-55.60	9	-55.55
12	-55.50	12	-55.50
		Suma	-667.45

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^p \bar{X}_i}{p} = \frac{-667.45}{12} = -55.62083$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (\bar{X}_i - \bar{X})^2}{p-1}} = \sqrt{\frac{0.08729}{12-1}} = \sqrt{\frac{0.08729}{11}} = \sqrt{0.00794} = 0.08908$$

$$G_{m\acute{a}x} = \frac{(\bar{X}_{m\acute{a}x} - \bar{X})}{S} = \frac{0.12083}{0.08908} = 1.35643$$

$$G_{m\acute{i}n} = \frac{(\bar{X} - \bar{X}_{m\acute{i}n})}{S} = \frac{0.17917}{0.08908} = 2.01126$$

Comparaci3n del estad\istico obtenido con su valor cr\itico (valor l\imite) para:

N\umero de muestra: 12

N\umero de r\eplicas: 2

Estad\istico obtenido		Valor cr\itico $\alpha = 5\%$	Comparaci3n
$G_{m\acute{a}x}$	1.35643	2.412	$1.35643 \leq 2.412$
$G_{m\acute{i}n}$	2.01126	2.412	$2.01126 \leq 2.412$

Anexos

Estadístico obtenido		Valor crítico $\alpha = 1\%$	Comparación
$G_{m\acute{a}x}$	1.35643	2.412	$1.35643 \leq 2.412$
$G_{m\acute{i}n}$	2.01126	2.412	$2.01126 \leq 2.412$

Conclusión a partir de los criterios de aceptación o rechazo:

Como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por lo tanto no es necesario eliminar ningún valor y queda demostrado que se cumple con la Décima de Grubbs.

Cálculo de la Varianza de la Reproducibilidad:

$$S_d^2 = \frac{\sum(\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{p - 1} = \frac{0.08729}{12 - 1} = \frac{0.08729}{11} = 0.00794$$

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p R_i^2}{2p} = \frac{0.05}{2 * 12} = \frac{0.05}{24} = 0.00208$$

$$S_L^2 = S_d^2 - \frac{S_r^2}{n} = 0.00794 - \frac{0.00208}{2} = 0.00794 - 0.00104 = 0.00689$$

$$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2 = 0.00208 + 0.00689 = 0.00898$$

Cálculo de las desviaciones típicas de repetibilidad y reproducibilidad:

Repetibilidad: $S_r = \sqrt{S_r^2} = \sqrt{0.00208} = 0.04564$

Reproducibilidad: $S_R = \sqrt{S_R^2} = \sqrt{0.00898} = 0.09475$

Cálculo de los límites de repetibilidad y reproducibilidad:

Límite de repetibilidad: $r = 2 * \sqrt{2} * S_r = 2.8 * S_r = 2.8 * 0.04564 = 0.12780$

Límite de reproducibilidad: $R = 2 * \sqrt{2} * S_R = 2.8 * S_R = 2.8 * 0.09475 = 0.26530$

Cálculo de la variabilidad del método de ensayo:

d) Variabilidad de la repetibilidad:

$n'=2$

Para 95%

$$\bar{\bar{X}} \pm 2 \frac{S_r}{\sqrt{n}}$$

$$-55.621 \pm 2 \frac{0.04564}{\sqrt{2}} = -55.621 \pm 0.06455$$

Anexos

Para 99.73% $\bar{X} \pm 3 \frac{S_r}{\sqrt{n'}}$

$$-55.621 \pm 3 \frac{0.04564}{\sqrt{2}} = -55.621 \pm 0.09682$$

e) Variabilidad de la reproducibilidad (total):

$$n'=2$$

Para 95% $\bar{X} \pm 2 \left(S_L^2 + \frac{S_r^2}{n'} \right)$

$$-55.621 \pm 2 \left(0.00689 + \frac{0.00208}{2} \right) = -55.621 \pm 0.01587$$

Para 99.73% $\bar{X} \pm 3 \left(S_L^2 + \frac{S_r^2}{n'} \right)$

$$-55.621 \pm 3 \left(0.00689 + \frac{0.00208}{2} \right) = -55.621 \pm 0.02381$$

f) Incertidumbre del método (variación del método de ensayo):

$$Z=2 \text{ para } 95\%$$

$$U = Z * S_{R(n')} = Z * \sqrt{\left(S_L^2 + \frac{S_r^2}{n'} \right)}$$

$$U = 2 * \sqrt{\left(0.006894 + \frac{0.00208}{2} \right)} = 2 * \sqrt{0.0794} = 2 * 0.08908 = 0.17816$$

Punto de Congelación:

Nombre del analito: $\bar{X} \pm U$

Jet A1: -55.621 ± 0.17816

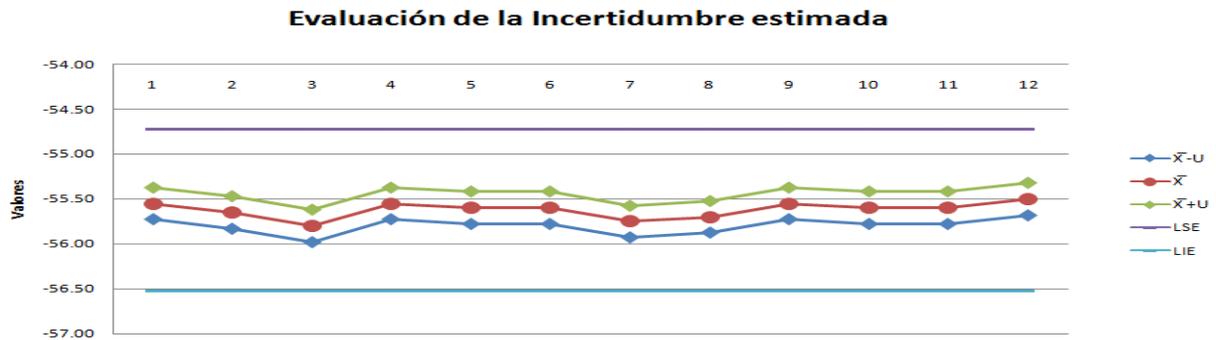
Interpretación de la incertidumbre:

LSE:-54.7	LIE:- 56.52
Jet A1: -55.621 ± 0.17816	

En el gráfico 1 se muestra la verificación de cada una de las medias estimadas para las 12 muestras idénticas de dos réplicas con la incertidumbre estimada teniendo como Límite Superior de Especificación (LSE) -54.7 y Límite Inferior de Especificación (LIE) -56.52 calculados a partir de la reproducibilidad dada por la norma ASTM D 7153:2010.

Anexos

Gráfico 1: Verificación de las medias y la incertidumbre estimada. **Fuente:** Elaboración propia



A partir del gráfico anterior se puede interpretar que los resultados analíticos acompañados de la incertidumbre de la medición estimada pertenecen al Caso A donde los resultados de los ensayos de Punto de Congelación efectuados a las muestras idénticas están dentro de los límites de especificación, así como el intervalo de incertidumbre y por lo tanto el producto cumple con la especificación.

Cálculo de la veracidad del método de ensayo:

$$\mu = -55.4^{\circ}\text{C}$$

$$\hat{\delta} = |\bar{X} - \mu| = |(-55.621) - (-55.4)| = 0.221$$

Intervalo de confianza para el sesgo intralaboratorio:

p=12	n=2
------	-----

$$v = \frac{S_R}{S_r} = \frac{0.09475}{0.04564} = 2.07583$$

$$A = 1.96 * \sqrt{\frac{n(v^2 - 1) + 1}{v^2 * p * n}} = 1.96 * \sqrt{\frac{2[(2.07583)^2 - 1] + 1}{(2.07583)^2 * 12 * 2}} = 1.96 * \sqrt{\frac{7.61818}{103.41818}}$$

$$A = 1.96 * \sqrt{0.07366} = 1.96 * 0.27141 = 0.53197$$

$$\hat{\delta} - A * S_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A * S_R$$

$$0.221 - 0.53197 * 0.09475 \leq \delta \leq 0.221 + 0.53197 * 0.09475$$

$$0.1706 \leq \delta \leq 0.2714$$

Evaluación de la desviación típica estimada y del sesgo intralaboratorio:

Como la varianza estimada (S_d^2) ya ha sido calculada con anterioridad, se utiliza la fórmula:

Anexos

$$\sum (\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2 = S^2(n - 1)$$

$$\sum (\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2 = 0.00794 * (2 - 1) = 0.00794 * 1 = 0.00794$$

Para comparar las desviaciones típicas de repetibilidad donde solo se conoce el límite de repetibilidad (r) se utiliza la siguiente fórmula:

$$\sigma_0^2 = \sigma_r^2 = \left(\frac{r}{2.8}\right)^2$$

$$\sigma_0^2 = \left(\frac{0.6}{2.8}\right)^2 = (0.21429)^2 = 0.04592$$

Hipótesis:

$$H_0: S^2 = \sigma^2$$

$$H_1: S^2 \neq \sigma^2$$

La hipótesis nula se rechaza si:

$$(5) \frac{\sum (\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2}{\sigma_0^2} < X_{\frac{\alpha}{2}}^2$$

$$(6) \frac{\sum (\bar{X} - \bar{\bar{X}})^2}{\sigma_0^2} > X_{1-\frac{\alpha}{2}}^2$$

En el caso de la repetibilidad se establece $\alpha = 5\%$:

$$(3) \frac{0.00794}{0.04592} < 5.0239$$

$$0.17291 < 5.0239 \text{ se cumple}$$

$$(4) 0.17291 < 0.0010 \text{ no se cumple}$$

Como se cumple una de las dos desigualdades se rechaza la hipótesis nula demostrando que hay diferencia entre las desviaciones y como se cumple la desigualdad (1) la varianza estimada que se compara es menor que la varianza dada.

Sesgo:

Datos

Réplica	María Isel	Margarita	Felisa	Lisbety
1	-55.6	-51.2	-55.7	-55.6

Anexos

2	-55.6	-55.8	-55.7	-55.6
3	-55.7	-55.6	-55.8	-55.6
4	-55.7	-55.6	-55.6	-55.6
5	-55.6	-55.6	-55.5	-55.5
6	-55.4	-55.4	-55.6	-55.5
7	-55.5	-55.4	-55.5	-55.6
8	-55.5	-55.3	-55.5	-55.7
9	-55.5	-55.3	-55.7	-55.6
10	-55.6	-55.6	-55.8	-55.6
11	-55.6	-55.6	-55.7	-55.6
12	-55.6	-55.6	-55.7	-55.7
13	-55.6	-55.6	-55.6	-55.7
14	-55.8	-55.5	-55.5	-55.6
15	-55.6	-55.6	-55.5	-55.6

Comprobando si los resultados de cada analista pertenecen a la misma población según Anexo E

Analista: María Isel

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	14	3	4	1	2	5	10	11	12	13	15	7	8	9	6
Result	-55.8	-55.7	-55.7	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.5	-55.5	-55.5	-55.4

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$\bar{X} = \frac{-833.9}{15} = -55.59333$$

Anexos

Desviación típica:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

$$S = \sqrt{\frac{0.12933}{15}} = \sqrt{0.00862} = 0.09286$$

Valor estadístico:

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{(-55.4) - (-55.59333)}{0.09286} = 2.08208$$

$$t_{m\acute{i}n} = \frac{\bar{X} - X_{m\acute{i}n}}{S} = \frac{(-55.59333) - (-55.8)}{0.09286} = 2.22567$$

Comparando con el valor l\imite para un tama\~no de muestra n=15 y el nivel de significaci3n $\alpha = 5\%$

$$t_{m\acute{a}x} \geq h$$

2.08208 \geq 2.549 no se cumple

$$t_{m\acute{i}n} \geq h$$

2.22567 \geq 2.549 no se cumple

Como el valor estad\istico m\aximo es menor que su valor l\imite y el valor estad\istico m\imino tambi\en, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Mar\ia IseI son correctos.

Analista: Margarita

Datos ordenados de menor a mayor:

R\eplica	2	3	4	5	10	11	12	13	15	14	6	7	8	9	1
Result	-55.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.5	55.4	55.4	55.3	55.3	51.2

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{-828.7}{15} = -55.24667$$

Desviaci3n t\ipica:

Anexos

$$S = \sqrt{\frac{17.79733}{15}} = \sqrt{1.18649} = 1.08926$$

Valor estadístico:

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{(-51.2) - (-55.24667)}{1.08926} = 3.715058$$

$$t_{m\acute{i}n} = \frac{\bar{X} - X_{m\acute{i}n}}{S} = \frac{(-55.24667) - (-55.8)}{1.08926} = 0.50799$$

Comparando con el valor l\imite para un tama\~no de muestra n=15 y el nivel de significaci3n $\alpha = 5\%$

$$t_{m\acute{a}x} \geq h$$

3.71506 \geq 2.549 se cumple

$$t_{m\acute{i}n} \geq h$$

0.50799 \geq 2.549 no se cumple

Como el valor estad\istico m\aximo es mayor que su valor l\imite, el resultado m\aximo de las r\eplicas es err3neo por lo tanto se excluye, y se realiza nuevamente el an\alisis.

R\eplica	2	3	4	5	10	11	12	13	15	14	6	7	8	9
Result	-55.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.5	55.4	55.4	55.3	55.3

n=14

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{-777.5}{14} = -55.53571$$

Desviaci3n t\ipica:

$$S = \sqrt{\frac{0.25214}{14}} = \sqrt{0.01801} = 0.13420$$

Valor estad\istico:

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{(-55.3) - (-55.53571)}{0.13420} = 1.75641$$

Anexos

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{(-55.53571) - (-55.8)}{0.13420} = 1.96931$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=14$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\max} \geq h$$

1.75641 \geq 2.507 no se cumple

$$t_{\min} \geq h$$

1.96931 \geq 2.507 no se cumple

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Margarita son correctos. Solo se excluye la réplica 1 por presentar valor erróneo.

Analista: Felisa

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	3	10	1	2	9	11	12	4	6	13	5	7	8	14	15
Result	-55.8	-55.8	-55.7	-55.7	-55.7	-55.7	-55.7	-55.6	-55.6	-55.6	-55.5	-55.5	-55.5	-55.5	-55.5

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{-834.4}{15} = -55.62667$$

Desviación típica:

$$S = \sqrt{\frac{0.16933}{15}} = \sqrt{0.01129} = 0.10625$$

Valor estadístico:

$$t_{\max} = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{S} = \frac{(-55.5) - (-55.62667)}{0.10625} = 1.19217$$

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{(-55.62667) - (-55.8)}{0.10625} = 1.63139$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

Anexos

$$t_{\max} \geq h$$

1.19217 \geq 2.549 no se cumple

$$t_{\min} \geq h$$

1.63139 \geq 2.549 no se cumple

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por el analista Felisa son correctos.

Analista: Lisbety

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	8	12	13	1	2	3	4	7	9	10	11	14	15	5	6
Result	-55.7	-55.7	-55.7	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.5	-55.5

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{-834.1}{15} = -55.60667$$

Desviación típica:

$$S = \sqrt{\frac{0.04933}{15}} = \sqrt{0.00329} = 0.05735$$

Valor estadístico:

$$t_{\max} = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{S} = \frac{(-55.5) - (-55.60667)}{0.05735} = 1.85996$$

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{(-55.60667) - (-55.7)}{0.05735} = 1.62747$$

Comparando con el valor límite para un tamaño de muestra n=15 y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$t_{\max} \geq h$$

1.85996 \geq 2.549 no se cumple

$$t_{\min} \geq h$$

Anexos

$1.62747 \geq 2.549$ no se cumple

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Lisbety son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Tabla resumen de los resultados arrojados de la evaluación de normalidad de las observaciones. (Anexo E)

	Analistas			
	María Isel	Margarita	Felisa	Lisbety
Cant. excluida	-	1	-	-
Réplica excluida	-	1	-	-

Comprobando si hay diferencia significativa entre la media muestral de cada analista y la media aceptable de la muestra de referencia según Anexo F

Analista: María Isel

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	-	-	-55.7	-	-55.6	-55.4	-	-	-	-	-	-	-	-55.8	-55.6
	55.6	55.6		55.7			55.5	55.5	55.5	55.6	55.6	55.6	55.6		

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$\bar{X} = \frac{-833.9}{15} = -55.5933$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{46359.41 - \frac{695389.21}{15}}{15 - 1} = \frac{46359.41 - 46359.28067}{14} = 0.00924$$

Anexos

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.00924} = 0.09612$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}}(14)}{\sqrt{15}} \right] * 0.09612 = [0.554] * 0.09612 = 0.05325$$

$$m_0 = -55.4$$

Tabla de valores de $\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}}$ para $\alpha = 1\%$ y $\alpha = 5\%$

v=n-1	$\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}}$	
	$\alpha = 1\%$	$\alpha = 5\%$
6	1.401	0.925
7	1.237	0.836
8	1.118	0.769
9	1.028	0.715
10	0.956	0.672
11	0.897	0.635
12	0.847	0.604
13	0.805	0.577
14	0.769	0.554
15	0.737	0.533

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra $n=15$ y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

Hipótesis:

$$|\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|(-55.5933) - (-55.4)| > 0.05325$$

Anexos

0.1933 > 0.05325 se cumple, se rechaza.

Como la diferencia entre las medias es mayor que su valor indicado se rechaza la hipótesis, por lo tanto hay diferencia significativa entre la media de la analista María Isel y la media de la muestra de referencia.

Analista: Margarita

Datos:

Réplica	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	-55.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		55.6	55.6	55.6	55.4	55.4	55.3	55.3	55.6	55.6	55.6	55.6	55.5	55.6

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{-777.5}{14} = -55.53571$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{43179.27 - \frac{604506.25}{14}}{14 - 1} = \frac{43179.27 - 43179.018}{13} = 0.01940$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.01940} = 0.13927$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}}(13)}{\sqrt{14}} \right] * 0.13927 = [0.577] * 0.13927 = 0.08036$$

$$m_0 = -55.4$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra n=14 y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

Hipótesis:

$$|\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|(-55.53571) - (-55.4)| > 0.08036$$

0.13571 > 0.08036 se cumple, se rechaza.

Anexos

Como la diferencia entre las medias es mayor que su valor indicado se rechaza la hipótesis, por lo tanto hay diferencia significativa entre la media de la analista Margarita y la media de la muestra de referencia.

Analista: Felisa

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
a															
Result	-	-	-55.8	-	-55.5	-55.6	-	-	-	-	-	-	-	-55.5	-55.5
	55.7	55.7		55.6			55.5	55.5	55.7	55.8	55.7	55.7	55.6		

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{-834.4}{15} = -55.62667$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{46415.06 - \frac{696223.36}{15}}{15 - 1} = \frac{46415.06 - 46414.891}{14} = 0.01210$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.01210} = 0.10998$$

$$\left[\frac{t_{1 - \frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1 - \frac{0.05}{2}}(14)}{\sqrt{15}} \right] * 0.10998 = [0.554] * 0.10998 = 0.06093$$

$$m_0 = -55.4$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra n=15 y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

$$\text{Hipótesis: } |\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1 - \frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|(-55.62667) - (-55.4)| > 0.06093$$

$$0.22667 > 0.06093 \text{ se cumple, se rechaza.}$$

Como la diferencia entre las medias es mayor que su valor indicado se rechaza la hipótesis, por lo tanto hay diferencia significativa entre la media de la analista Felisa y la media de la muestra de referencia.

Anexos

Analista: Lisbety

Datos:

Réplica	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Result	-55.6	-55.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			55.6	55.6	55.5	55.5	55.6	55.7	55.6	55.6	55.6	55.7	55.7	55.6	55.6

Media muestral:

$$\bar{X} = \frac{-834.1}{15} = -55.60667$$

$$\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1} = \frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n - 1} = \frac{46381.6 - \frac{695722.8}{15}}{15 - 1} = \frac{46381.6 - 46381.52067}{14} = 0.00352$$

$$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.00352} = 0.05936$$

$$\left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S = \left[\frac{t_{1-\frac{0.05}{2}}(14)}{\sqrt{15}} \right] * 0.05936 = [0.554] * 0.05936 = 0.03289$$

$$m_0 = -55.4$$

Comparando con el valor indicado para un tamaño de muestra n=15 y el nivel de significación $\alpha = 5\%$

Hipótesis:

$$|\bar{X} - m_0| > \left[\frac{t_{1-\frac{\alpha}{2}}(v)}{\sqrt{n}} \right] * S$$

$$|(-55.60667) - (-55.4)| > 0.03289$$

$$0.20667 > 0.03289 \text{ se cumple, se rechaza.}$$

Como la diferencia entre las medias es mayor que su valor indicado se rechaza la hipótesis, por lo tanto hay diferencia significativa entre la media de la analista Lisbety y la media de la muestra de referencia.

Tabla resumen de los resultados arrojados de la comparación entre la media de cada analista y la media del material de referencia. (Anexo F)

	Analistas

Anexos

	María Isel	Margarita	Felisa	Lisbety
Rechazo	Si	Si	Si	Si
Presencia de Sesgo	Si	Si	Si	Si

En los resultados de los ensayos realizados por las analistas se detectó presencia de sesgo o error sistemático, para los cuales se

Evaluación periódica del analista a partir de un analista de referencia.

Datos:

Analista	Réplicas														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Referencia	-55.5	-55.6	-55.6	-55.7	-55.7	-55.6	-55.5	-55.6	-55.6	-55.5	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.7
María Isel	-55.8	-55.8	-55.6	-55.7	-55.6	-55.5	-55.5	-55.5	-55.6	-55.5	-55.6	-55.6	-55.5	-55.6	-55.6
Margarita	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.5	-55.6	-55.5	-55.6	-55.6	-55.5	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.7
Felisa	-55.5	-55.6	-55.7	-55.7	-55.8	-55.7	-55.5	-55.5	-55.7	-55.7	-55.8	-55.6	-55.5	-55.6	-55.7
Lisbety	-55.5	-55.5	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.8	-55.7	-55.6	-55.5	-55.6	-55.6	-55.5	-55.5

Determinación de normalidad de los resultados de las observaciones de cada analista según Anexo G.

Analista: Referencia

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	6	8	14	5	9	12	2	3	7	10	15	1	4	11	13
Result	-55.8	-55.8	-55.8	-55.7	-55.7	-55.7	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.5	-55.5	-55.5	-55.5

n=15

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{-834.5}{15} = -55.63333$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.17333}{15-1}} = \sqrt{0.01238} = 0.11127$$

Anexos

$$t_{\max} = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{S} = \frac{(-55.5) - (-55.63333)}{0.11127} = 1.19829$$

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{(-55.63333) - (-55.8)}{0.11127} = 1.49786$$

Tabla de Valores límites “h” (valores críticos de la Dócima de Grubbs) para $\alpha = 5\%$.

Tamaño de muestra (n)	Valor límite ($\alpha = 5\%$)
8	2.126
9	2.215
10	2.290
11	2.355
12	2.412
13	2.432
14	2.507
15	2.549

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis:

$$t_{\max} \geq h \text{ y } t_{\min} \geq h$$

$1.19829 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$1.49786 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por el analista de referencia son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: María Isel

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	1	2	4	3	5	9	11	12	14	15	6	7	8	10	13
Resultados	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
	55.8	55.8	55.7	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	-55.5	-55.5	-55.5	-55.5	-55.5

Anexos

n=15

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{-834}{15} = -55.6$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.14}{15-1}} = \sqrt{0.01} = 0.1$$

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{(-55.5) - (-55.6)}{0.1} = 1$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{(-55.6) - (-55.8)}{0.1} = 2$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis:

$$t_{\text{máx}} \geq h \text{ y } t_{\text{mín}} \geq h$$

1 \geq 2.549 no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

2 \geq 2.549 no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por el analista María Isel son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Margarita

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	15	1	2	3	4	6	8	9	11	12	13	14	5	7	10
Resultado															
s	-55.7	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.5	-55.5	-55.5

n=15

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{-833.8}{15} = -55.58667$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.03733}{15-1}} = \sqrt{0.00267} = 0.05164$$

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{(-55.5) - (-55.58667)}{0.05164} = 1.67829$$

Anexos

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{(-55.58667) - (-55.7)}{0.05164} = 2.19469$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis:

$$t_{\max} \geq h \text{ y } t_{\min} \geq h$$

$1.67829 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$2.19469 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por el analista Margarita son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Felisa

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	5	11	3	4	6	9	10	15	2	12	14	1	7	8	13
Resultado													-		
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55.	-	-
	55.8	55.8	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.6	55.6	55.6	55.5	5	55.5	55.5

$n=15$

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{-834.6}{15} = -55.64$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.156}{15-1}} = \sqrt{0.01114} = 0.10556$$

$$t_{\max} = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{S} = \frac{(-55.5) - (-55.64)}{0.10556} = 1.32626$$

$$t_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S} = \frac{(-55.64) - (-55.8)}{0.10556} = 1.51573$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis:

$$t_{\max} \geq h \text{ y } t_{\min} \geq h$$

$1.32626 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Anexos

$1.51573 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por la analista Felisa son correctos. No se elimina ninguna de las réplicas.

Analista: Lisbety

Datos ordenados de menor a mayor:

Réplica	8	9	3	4	5	6	7	10	12	13	1	2	11	14	15
Result.	-55.8	-55.7	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.6	-55.5	-55.5	-55.5	-55.5	-55.5

$n=15$

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{-833.8}{15} = -55.58667$$

$$\text{Desviación típica muestral: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.09733}{15-1}} = \sqrt{0.00695} = 0.08338$$

$$t_{\text{máx}} = \frac{X_{\text{máx}} - \bar{X}}{S} = \frac{(-55.5) - (-55.58667)}{0.08338} = 1.03941$$

$$t_{\text{mín}} = \frac{\bar{X} - X_{\text{mín}}}{S} = \frac{(-55.58667) - (-55.8)}{0.08338} = 2.55854$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis:

$$t_{\text{máx}} \geq h \text{ y } t_{\text{mín}} \geq h$$

$1.03941 \geq 2.549$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$2.55854 \geq 2.549$ se cumple, se rechaza, no es correcto por lo tanto se excluye.

Como el valor estadístico mínimo es mayor que su valor límite, el resultado mínimo de las réplicas es erróneo por lo tanto se excluye, y se realiza nuevamente el análisis.

Réplica	9	3	4	5	6	7	10	12	13	1	2	11	14	15
Result.	-55,7	-55,6	-55,6	-55,6	-55,6	-55,6	-55,6	-55,6	-55,6	-55,5	-55,5	-55,5	-55,5	-55,5

$n=14$

$$\text{Media Muestral: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{-778}{14} = -55.57143$$

Anexos

Desviación típica muestral: $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.04857}{14-1}} = \sqrt{0.00374} = 0.06112$

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{X_{m\acute{a}x} - \bar{X}}{S} = \frac{(-55.5) - (-55.57143)}{0.06112} = 1.16857$$

$$t_{m\acute{i}n} = \frac{\bar{X} - X_{m\acute{i}n}}{S} = \frac{(-55.57143) - (-55.7)}{0.06112} = 2.10342$$

Comparación del valor obtenido con su valor crítico (valor límite) para $\alpha = 5\%$

Hipótesis:

$$t_{m\acute{a}x} \geq h \text{ y } t_{m\acute{i}n} \geq h$$

$1.16857 \geq 2.507$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

$2.10342 \geq 2.507$ no se cumple, no se rechaza, es correcto por lo tanto no se excluye.

Como el valor estadístico máximo es menor que su valor límite y el valor estadístico mínimo también, los datos resultantes de los ensayos realizados por el analista Lisbety son correctos. Solo se elimina la réplica número 8 por poseer un valor erróneo.

Tabla resumen de los resultados arrojados de la evaluación de normalidad de las observaciones. (Anexo G)

	Analistas				
	Referencia	María Isel	Margarita	Felisa	Lisbety
Cant. excluida	-	-	-	-	1
Réplica excluida	-	-	-	-	8

Comparando las varianzas o desviaciones típicas de cada analista con el analista de referencia según Anexo H.

Analista: María Isel

	Analistas	
	María Isel	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	-834	-834.5

Anexos

$\sum x_i^2$	46370.54	46426.19
s^2	0.01	0.01238
Nivel de significación (α)	5%	

Tabla de Valores superiores de F para $\alpha = 5\%$:

$n_2 \backslash n_1$	8	9	10	11	12	13	14	15
8	4.99	4.90	4.82	4.76	4.71	4.67	4.63	4.60
9	4.53	4.43	4.36	4.30	4.24	4.20	4.16	4.13
10	4.20	4.10	4.03	3.96	3.91	3.87	3.83	3.80
11	3.95	3.85	3.78	3.72	3.66	3.62	3.58	3.55
12	3.76	3.66	3.59	3.53	3.47	3.43	3.39	3.36
13	3.61	3.51	3.44	3.37	3.32	3.28	3.21	3.18
14	3.48	3.39	3.31	3.25	3.20	3.15	3.12	3.08
15	3.38	3.29	3.21	3.15	3.09	3.05	3.01	2.98

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{\text{María Isel}}^2}{S_{\text{Referencia}}^2} = 0.80775$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)} = F_{1-\frac{0.05}{2}(15;15)} = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}$

0.80775 < 0.33557 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}\right)$ se considera que la varianza de la analista

María Isel y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Margarita

Anexos

	Analistas	
	Margarita	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	-833.8	-834.5
$\sum X_i^2$	46348.2	46426.19
s^2	0.00267	0.01238
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{\text{Margarita}}^2}{S_{\text{Referencia}}^2} = 0.21567$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)} = F_{1-\frac{0.05}{2}(15;15)} = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}$

0.21567 < 0.33557 se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es menor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Margarita y la del Analista de Referencia presentan diferencias significativas por lo tanto se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Felisa

	Analistas	
	Felisa	Referencia
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	-834.6	-834.5
$\sum X_i^2$	46437.3	46426.19

Anexos

S^2	0.01114	0.01238
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{\text{Felisa}}^2}{S_{\text{Referencia}}^2} = 0.89984$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)} = F_{1-\frac{0.05}{2}(15;15)} = 2.98$$

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}} = \frac{1}{2.98} = 0.33557$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}$

0.89984 < 0.33557 no se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es mayor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}\right)$ se considera que la varianza del analista

Felisa y la del Analista de Referencia no presentan diferencias significativas por lo tanto no se rechazan los ensayos de la analista.

Analista: Lisbety

	Analistas	
	Lisbety	Referencia
Tamaño de muestra (n)	14	15
$\sum X_i$	-778	-834.5
$\sum X_i^2$	43234.62	46426.19
S^2	0.00374	0.01238
Nivel de significación (α)	5%	

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_{\text{Lisbety}}^2}{S_{\text{Referencia}}^2} = 0.3021$$

$$F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)} = F_{1-\frac{0.05}{2}(14;15)} = 3.01$$

Anexos

$$\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}} = \frac{1}{3.01} = 0.33223$$

Hipótesis: $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}$

0.3021 < 0.33223 se cumple

Como $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ es menor que el límite inferior $\left(\frac{1}{F_{1-\frac{\alpha}{2}(n_1;n_2)}}\right)$ se considera que la varianza de la analista

Lisbety y la del Analista de Referencia presentan diferencias significativas por lo tanto se rechazan los ensayos de la analista.

Tabla resumen de los resultados arrojados de la comparación de las varianzas o desviaciones típicas de los analistas con la del analista de referencia. (Anexo H)

	Analistas			
	María Isel	Margarita	Felisa	Lisbety
Diferencia significativa	no	si	no	si

Comparando las medias de cada analista con el analista de referencia según Anexo I:

Analista: María Isel

	Analistas	
	María Isel (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	-864	-834.5
\bar{X}_i	-55.6	-55.63333
$\sum X_i^2$	46370.54	46426.19
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(15+15)-2 =28	
Nivel de significación (α)	5%	

Anexos

$$\sum (X_i - \bar{X}_i)^2 = \sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n_i}$$

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 46370.54 - \frac{695556}{15} = 46370.54 - 46370.4 = 0.14$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = \sum X_2^2 - \frac{(\sum X_2)^2}{n_2} = 46426.19 - \frac{696390.25}{15} = 46426.19 - 46426.01667 = 0.17333$$

$$S_d = \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 * n_2} * \frac{\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 + \sum (X_2 - \bar{X}_2)^2}{(n_1 + n_2) - 2}}$$

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{0.14 + 0.17333}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{0.31333}{28}} = \sqrt{\frac{9.3999}{6300}} = \sqrt{0.00149} = 0.0386$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.0386 = 0.07905$$

Tabla de valores de $t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)}$ correspondiente a $\alpha = 5\%$:

$v=(n1+n2)-2$	$t_{0.975}$	$v=(n1+n2)-2$	$t_{0.975}$
14	2.145	22	2.074
15	2.131	23	2.069
16	2.120	24	2.064
17	2.110	25	2.060
18	2.101	26	2.056
19	2.093	27	2.052
20	2.086	28	2.048
21	2.080	29	2.045

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|(-55.6) - (-55.63333)| > 0.07905$$

$|0.03333| > 0.07905$ nose cumple

Anexos

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista María Isel y al analista de Referencia, por lo que se consideran correctos los ensayos realizados por la analista María Isel.

Analista: Felisa

	Analistas	
	Felisa (1)	Referencia (2)
Tamaño de muestra (n)	15	15
$\sum X_i$	-834.6	-834.5
\bar{X}_i	-55.64	-55.63333
$\sum X_i^2$	46437.3	46426.19
Grados de libertad [v=(n1+n2)-2]	(15+15)-2 =28	
Nivel de significación (α)	5%	

$$\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2 = \sum X_1^2 - \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} = 46437.3 - \frac{696557.16}{15} = 46437.3 - 46437.144 = 0.156$$

$$\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0.17333$$

$$S_d = \sqrt{\frac{15 + 15}{15 * 15} * \frac{0.156 + 0.17333}{28}} = \sqrt{\frac{30}{225} * \frac{0.32933}{28}} = \sqrt{\frac{9.8799}{6300}} = \sqrt{0.00157} = 0.03962$$

$$t_{1-\frac{\alpha}{2}(v)} * S_d = 2.048 * 0.03962 = 0.08114$$

Hipótesis: $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| > t_{0.975(v)} * S_d$

$$|(-55.64) - (-55.63333)| > 0.08114$$

0.00667 > 0.08114 no se cumple

Como no se cumple la hipótesis, no se rechaza la igualdad de las medias pertenecientes a la analista Felisa y al analista de Referencia, por lo que no se consideran fallidos los ensayos realizados por la analista Felisa.

Anexos

Tabla resumen de los resultados arrojados de la comparación de las medias de los analistas con la del analista de referencia. (Anexo I)

	Analistas	
	María Isel	Felisa
Diferencia significativa	no	no

Las medias de los resultados de los ensayos de las analistas no presentan diferencias significativas con respecto a la media del analista de Referencia.

Anexo No.12**Resumen de la implementación de la Instrucción en el ensayo Azufre por Rayos X****Fuente: Elaboración propia****1.- Monitoreo de la Estabilidad y Precisión a través de ensayos de muestra de Control de la Calidad**

Dado que los datos provienen de una distribución normal son ploteados en gráficos de control de valores individuales con la ayuda del Software STATGRAPHICS con el objetivo de determinar si los datos provienen de un proceso en estado de control estadístico.

Los datos presentan una media igual a 0.50275 % en masa y una desviación estándar igual a 0.00242628 % en masa. De los 20 puntos no excluidos mostrados en el gráfico, ninguno se encuentra fuera de los límites de control, tanto para el gráfico de Individuos como en el gráfico de Rango Móvil Puesto que la probabilidad de que aparezcan 0 ó más puntos fuera de límites, sólo por azar, es 1,0 si los datos provienen de la distribución normal, el proceso se encuentra en estado de control estadístico con un nivel de confianza del 95%. No se han detectado patrones de tendencia.

Al calcular el índice de inestabilidad (St) con el objetivo de conocer que tan inestable es el proceso resultó ser de un 0% mostrando una estabilidad buena.

2.- Monitoreo y evaluación periódica del desempeño del sistema en términos de Veracidad y Precisión a través de ensayos de material de referencia

Para la realización del monitoreo y evaluación del desempeño del sistema en términos de veracidad y precisión a través de un material de referencia se establecen las condiciones materiales en cuanto a recursos tales como: reactivos, equipos, técnicas o métodos de ensayos, bajo las condiciones normales de trabajo. Se comprueba físicamente con el metrólogo que los medios de medición estén verificados y/o calibrados; se asegura que cada analista emplee los mismos equipos durante las etapas de trabajo, chequeando físicamente en el laboratorio la utilización de ellos durante el ensayo. Se chequea que el cumplimiento de las condiciones de repetibilidad durante el ensayo de cada muestra; se coordina con el responsable de calidad el suministro oportuno de los materiales de referencia que se requieran para los ensayos. Se toma una muestra de referencia certificada o material homogéneo del nivel objeto del experimento, denominada "muestra homogénea" donde su cantidad es suficiente para realizar las réplicas necesarias, incluyendo una reserva de este material de no menos del 20%.

Anexos

De la muestra homogénea se obtienen cuatro muestras idénticas, siendo analizadas en días diferentes y de cada una de ellas se toman tres submuestras, que se distribuyen entre los analistas que ejecutan habitualmente el ensayo, realizando dos réplicas.

Luego de haber sido realizados los ensayos por los analistas, son recopilados los valores observados de las réplicas y se procede al procesamiento de los datos calculando las medias entre réplicas por submuestras, la media general (media de las medias $\bar{\bar{X}}$), los recorridos y la media de los recorridos (\bar{R}), quedando (ver tabla 1):

Tabla 1: Resumen de media general y media de recorrido. Fuente: Elaboración propia.

$\bar{\bar{X}}$ (% en masa)	\bar{R} (% en masa)
0,502	0,00240

Se efectúa la dócima de Cochran para los recorridos de las réplicas de las muestras idénticas para los niveles de significación del 1% y del 5% respectivamente, donde a partir de los criterios de aceptación o rechazo se obtiene que como el valor del estadístico obtenido es mayor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ y $\alpha = 1\%$ se considera estadísticamente incompatible y se rechaza, por lo tanto se elimina el valor máximo y repite la dócima de Cochran hasta que se cumple y ya no es necesario eliminar ningún otro valor. En la tabla 2 se muestran las réplicas eliminadas por no cumplir con la dócima de Cochran.

Tabla 2: Resumen de réplicas eliminadas. Fuente: Elaboración propia.

Submuestra eliminada	Analista
6	Luque
11	Diana
4	Luque
5	Luque
14	Hilda

Como se puede observar en la tabla anterior se elimina una submuestra de Diana, una submuestra de Hilda y los resultados de todas las submuestras ensayadas por el analista Luque, por lo tanto este último analista queda descalificado para en esta evaluación definiéndose las causas asignables y posteriormente se tomándose las medidas correctivas pertinentes.

Anexos

Se efectúa la d6cima de Grubbs para un solo valor a las medias de las r6plicas de las muestras id6nticas para los niveles de significaci6n del 1% y del 5% respectivamente, donde a partir de los criterios de aceptaci6n o rechazo se obtiene que como el valor del estad6stico obtenido es menor al de su valor cr6tico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por tanto se demuestra que se cumple con la D6cima de Grubbs y no es necesario eliminar ning6n valor.

Se determina la varianza de la reproducibilidad (S_R^2) a partir de (ver tabla 3):

- la varianza de la repetibilidad (S_r^2)
- la varianza de las medias de las muestras id6nticas (S_d^2)
- la varianza entre las muestras id6nticas (S_L^2)

Tabla 3: Resumen de varianzas. Fuente: Elaboraci6n propia.

Varianzas	Resultados (% en masa) ²
S_r^2	0.00000058
S_d^2	0.0000031267
S_L^2	0.0000028367
S_R^2	0.0000034167

Se determinan las desviaciones t6picas de la repetibilidad (S_r) y la reproducibilidad (S_R) (ver tabla 4).

Tabla 4: Resumen de desviaciones. Fuente: Elaboraci6n propia.

Desviaciones	Resultados (% en masa)
S_r	0.00076
S_R	0.00185

Se determinan los l6mites de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R) (ver tabla 5).

Tabla 5: Resumen de l6mites. Fuente: Elaboraci6n propia.

L6mites	Resultados (% en masa)
r	0.002128
R	0.00518

Anexos

Se determina la variabilidad del método de ensayo (incertidumbre) a partir de la variabilidad de la repetibilidad y de la reproducibilidad (ver tabla 6).

Tabla 6: Resumen de variabilidad. Fuente: Elaboración propia.

Variabilidad	Nivel de confianza	Resultados (% en masa)
Repetibilidad	95%	0.5028 ± 0.0011
	99.73%	0.5028 ± 0.00161
Reproducibilidad	95%	0.5028 ± 0.0000062534
	99.73%	0.5028 ± 0.0000093801
Incertidumbre	95%	Diesel: 0.5028 ± 0.00354

En el gráfico 1 se muestra la verificación de cada una de las medias estimadas para las 25 muestras idénticas de dos réplicas con la incertidumbre estimada teniendo como Límite Superior de Especificación (LSE) 0.50977 (% en masa) y Límite Inferior de Especificación (LIE) 0.49579 (% en masa) calculados a partir de la reproducibilidad dada por la norma NC ASTM D 4294:2011.

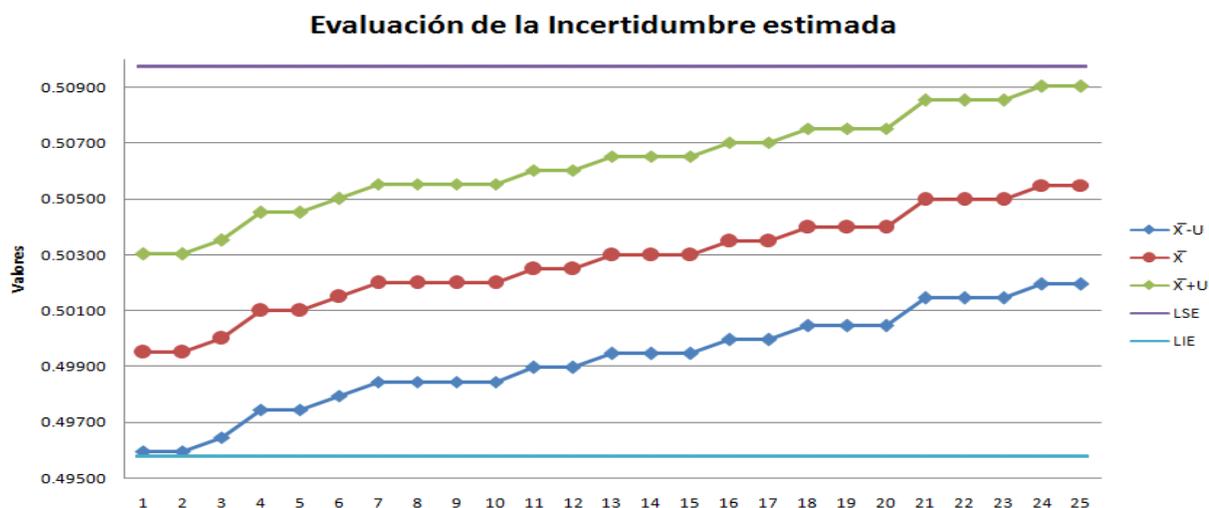


Gráfico 1: Verificación de las medias y la incertidumbre estimada. Fuente: Elaboración propia.

A partir del gráfico anterior se interpreta que los resultados analíticos acompañados de la incertidumbre de la medición estimada pertenecen al Caso A donde los resultados de los ensayos de Azufre por Rayos X efectuados a las submuestras están dentro de los límites de

Anexos

especificación, así como el intervalo de incertidumbre, y por lo tanto estas submuestras cumplen con la especificación.

Se determina la veracidad del método de ensayo intralaboratorio, a través de la estimación del sesgo, utilizando una muestra de referencia cuya media es conocida, dicha media tiene como valor 0.504 (% en masa), por tanto, el sesgo estimado es de 0.0012 (% en masa).

Además se establece que el intervalo de confianza para el sesgo intralaboratorio es:

$$0.00051 \leq \delta \leq 0.00189 \text{ (\% en masa)}$$

La desviación típica de repetibilidad estimada intralaboratorio es comparada con la desviación típicas del método de ensayo para determinar si hay diferencia significativa entre ellas (ver tabla 7).

Tabla 7: Resumen de comparación entre desviaciones. Fuente: Elaboración propia.

	Desviaciones	Resultados (% en masa) ²
Repetibilidad	S^2	0.0000031267
($\alpha=5\%$)	σ^2	0.22483

La comparación se realiza mediante una prueba de hipótesis, arrojando como resultados que se rechaza la hipótesis nula, o sea la igualdad entre las desviaciones, por tanto, se demuestra que hay diferencia significativa entre las desviaciones para un nivel de significación del 5% y que la varianza estimada que se compara es menor que la varianza dada por el método de ensayo.

Para determinar si hay presencia de sesgo entre la media muestral del analista y el valor de referencia aceptado se entrega a cada uno de los analistas que intervienen en la evaluación una cantidad de muestra de control de calidad suficiente para la realización de 15 réplicas. Los resultados obtenidos por los analistas son evaluados para verificar si pertenecen a la misma población; en la tabla 8 se muestra un resumen de dicha evaluación.

Tabla 8: Resumen de los resultados arrojados de la verificación de pertenencia a la misma población. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Luque	Zulema	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Maritza	Margarita F	Anoland
Cant.	-	2	-	2	-	-	1	-	-	1

Anexos

excluida										
Réplica excluida	-	6 y 10	-	3 y 15	-	-	13	-	-	8

Como se puede observar se eliminan las réplicas número seis y diez del analista Luque, por demostrarse que no pertenece a la misma población que las otras réplicas efectuadas por él; las réplicas tres y 15 de Diana, la 13 de Blanca y la ocho de Anoland, por demostrarse que no pertenecen a las mismas poblaciones que las otras réplicas efectuadas por ellas.

Se compara la media muestral de cada analista con la media aceptable de la muestra de referencia para conocer si hay diferencias significativas entre ellas. En la tabla 9 se muestra un resumen de dicha comparación.

Tabla 9: Resumen de los resultados arrojados de la comparación entre la media de cada analista y la de la muestra de referencia. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Luque	Zulema	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Maritza	Margarita F	Anoland
Rechazo	Si	-	-	-	-	-	-	Si	-	-
Presencia de Sesgo	Si	-	-	-	-	-	-	Si	-	-

En los resultados de los ensayos realizados por la analista Olga Lidia se detecta presencia de sesgo o error sistemático, para las que se definirán las causas asignables y posteriormente se tomarán las medidas correctivas.

5.- Evaluación periódica del analista a partir de un analista de referencia

Se selecciona un analista, denominado “analista de referencia”. Es la persona que mayor conocimiento, facilidades y experiencia presenta para desarrollar el método de ensayo, siendo el Especialista Técnico, encargado de actualizar los métodos de ensayos a utilizar, y posteriormente capacitar a los demás analistas, además es responsable de los equipos empleados en el Laboratorio y consciente de la importancia de asegurar la calidad de los resultados emitidos por los ensayos.

Para la realización de esta evaluación el analista de referencia, comprueba que los medios de medición hayan sido verificados y/o calibrados, que los reactivos y materiales de referencia se

Anexos

correspondan con la calidad requerida, chequea que las soluciones que se preparan estén de acuerdo con lo establecido, y a medida que se ejecute el ensayo, comprueba que se realice siguiendo fielmente las reglas y pasos establecidos por el método de ensayo normalizado.

Se homogeniza el material (Diesel) a someter a ensayo y se le entrega los analistas y al analista de referencia una cantidad de la muestra suficiente para realizar 15 réplicas. Una vez terminados los ensayos se recopilan los resultados y se procede al análisis estadístico.

Se determina la normalidad de los resultados de los ensayos realizados por los analistas aplicando la dócima de Grubbs. A partir de la prueba de normalidad se eliminan las réplicas que arrojan datos anómalos (que no pertenezcan a la población). En la tabla 10 se muestra un resumen de la evaluación de normalidad.

Tabla 10: Resumen de la evaluación de normalidad. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas										
	Refe.	Olga Lidia	Luque	Zulema	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Maritza	Margarita F	Anoland
Cant. excluida	-	-	-	-	2	-	-	1	-	-	1
Réplica excluida	-	-	-	-	3 y 15	-	-	13	-	-	8

Como se observa en la tabla anterior se eliminan las réplicas número tres y 15 de la analista Diana, la réplica 13 de Blanca y la ocho de Anoland, por tanto, como se elimina menos del 20% de las observaciones del experimento correspondiente a cada una de las analistas, se considera que existe uniformidad del proceso de ensayo y se continúa la evaluación de esta analista con sus observaciones restantes.

Se comparan las varianzas o desviaciones típicas de cada analista con la del analista de referencia para comprobar la hipótesis de la igualdad de las varianzas, con el fin de conocer si la variabilidad o dispersión inherente del proceso de ensayo del analista que se evalúa es igual al del analista de referencia. En la tabla 11 se muestra un resumen de la comparación de varianzas.

Tabla 11: Resumen de la comparación de varianzas. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas
--	-----------

Anexos

	Olga Lidia	Luque	Zulema	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Maritza	Margarita F	Anoland
Diferencia significativa	no	no	si	si	no	no	si	no	si	si

A partir de la tabla anterior se puede concluir que las varianzas estimadas de las observaciones de las analistas Zulema, Diana, Blanca, Margarita F y Anoland presentan diferencias significativas con la varianza del analista de referencia. Por lo tanto se definirán las causas asignables y posteriormente se tomarán las medidas correctivas para estas analistas, además quedan eliminadas del experimento.

Se comprueba si existe igualdad entre la media de cada analista y la media del analista de referencia a partir de una prueba de t-student. Se muestra un resumen de la comprobación de igualdad entre las medias en la tabla 12.

Tabla 12: Resumen de la comprobación de igualdad entre las medias. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas					
	Olga Lidia	Luque	Hilda	Dalia	Blanca	Maritza
Diferencia significativa	no	no	no	no	no	no

Las medias de los resultados de los ensayos de las analistas no presentan diferencias significativas con respecto a la media del analista de Referencia.

Anexo No.13**Resumen de la implementación de la Instrucción en el ensayo Acidez****Fuente: Elaboración propia****1.- Monitoreo de la Estabilidad y Precisión a través de ensayos de muestra de Control de Calidad**

Dado que los datos provienen de una distribución normal son ploteados en gráficos de control de valores individuales con la ayuda del Software STATGRAPHICS con el objetivo de determinar si los datos provienen de un proceso en estado de control estadístico.

Los datos presentan una media igual a 0.002187 (mg KOH/g) y una desviación estándar igual a 0.000382605 (mg KOH/g). De los 20 puntos no excluidos mostrados en el gráfico, ninguno se encuentra fuera de los límites de control, tanto para el gráfico de Individuos como en el gráfico de Rango Móvil. Puesto que la probabilidad de que aparezcan 0 ó más puntos fuera de límites, sólo por azar, es 1,0 si los datos provienen de la distribución normal, el proceso se encuentra en estado de control estadístico con un nivel de confianza del 95%. No se han detectado patrones de tendencia.

Al calcular el índice de inestabilidad (St) con el objetivo de conocer que tan inestable es el proceso resultó ser de un 0% mostrando una estabilidad buena.

2.- Monitoreo y evaluación periódica del desempeño del sistema en términos de Veracidad y Precisión a través de ensayos de material de referencia

Para la realización del monitoreo y evaluación del desempeño del sistema en términos de veracidad y precisión a través de un material de referencia se establecen las condiciones materiales en cuanto a recursos, tales como: reactivos, equipos, técnicas o métodos de ensayos, bajo las condiciones normales de trabajo. Se comprueba físicamente con el metrólogo que los medios de medición estén verificados y/o calibrados; se asegura que cada analista emplee los mismos equipos durante las etapas de trabajo, chequeando físicamente en el laboratorio la utilización de ellos durante el ensayo. Se chequea que el cumplimiento de las condiciones de repetibilidad durante el ensayo de cada muestra; se coordina con el responsable de calidad el suministro oportuno de los materiales de referencia que se requieren para los ensayos; se toma una muestra de referencia certificada o material homogéneo del nivel objeto del experimento, denominada “muestra homogénea” donde su cantidad es suficiente para

Anexos

realizar todas las réplicas necesarias, incluyendo una reserva de este material de no menos del 20%.

De la muestra homogénea se obtienen diez muestras idénticas, siendo analizadas en días diferentes y de cada una de ellas se toman tres submuestras, que se distribuyen entre los analistas que ejecutan habitualmente el ensayo, realizando dos réplicas.

Luego de haber sido efectuados los ensayos por los analistas, son recopilados los valores observados de las réplicas y se procede al procesamiento de los datos calculando las medias entre réplicas por submuestras, la media general (media de las medias $\bar{\bar{X}}$), los recorridos y la media de los recorridos (\bar{R}), quedando (ver tabla 1):

Tabla 1: Resumen de media general y media de recorrido. Fuente: Elaboración propia.

$\bar{\bar{X}}$ (mg KOH/g)	\bar{R} (mg KOH/g)
0.00232	0.00074

Se efectúa la dócima de Cochran para los recorridos de las réplicas de las muestras idénticas para los niveles de significación del 1% y del 5% respectivamente, donde a partir de los criterios de aceptación o rechazo se obtiene que como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por lo tanto, queda demostrado que se cumple con la Dócima de Cochran y no es necesario eliminar ningún valor.

Se efectúa la dócima de Grubbs para un solo valor a las medias de las réplicas de las muestras idénticas para los niveles de significación del 1% y del 5% respectivamente, donde a partir de los criterios de aceptación o rechazo se obtiene que como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por tanto se demuestra que se cumple con la Dócima de Grubbs y no es necesario eliminar ningún valor.

Como no se rechazan datos se continúa con el procedimiento.

Se determina la varianza de la reproducibilidad (S_R^2) a partir de (ver tabla 2):

- la varianza de la repetibilidad (S_r^2)
- la varianzas de las medias de las muestras idénticas (S_d^2)
- la varianza entre las muestras idénticas (S_L^2)

Tabla 2: Resumen de varianzas. Fuente: Elaboración propia.

Varianzas	Resultados (mg KOH/g) ²
-----------	------------------------------------

Anexos

S_r^2	0.0000006371
S_d^2	0.0000006284
S_L^2	0.0000003098
S_R^2	0.0000009469

Se determinan las desviaciones típicas de la repetibilidad (S_r) y la reproducibilidad (S_R) (ver tabla 3).

Tabla 3: Resumen de desviaciones. Fuente: Elaboración propia.

Desviaciones	Resultados (mg KOH/g)
S_r	0.00080
S_R	0.00097

Al determinar los límites de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R) se obtiene los valores presentados en la tabla 4.

Tabla 4: Resumen de límites. Fuente: Elaboración propia.

Límites	Resultados (mg KOH/g)
r	0.002235
R	0.00272

Se determina la variabilidad del método de ensayo (incertidumbre) a partir de la variabilidad de la repetibilidad y de la reproducibilidad (ver tabla 5).

Tabla 5: Resumen de variabilidad. Fuente: Elaboración propia.

Variabilidad	Nivel de confianza	Resultados (mg KOH/g)
Repetibilidad	95%	0.00232 ± 0.00113
	99.73%	0.00232 ± 0.00169
Reproducibilidad	95%	0.00232 ± 0.0000012742
	99.73%	0.00232 ± 0.0000019113
Incertidumbre	95%	Jet A1: 0.00232 ± 0.00160

Anexos

En el gráfico 1 se muestra la verificación de cada una de las medias estimadas para las 30 muestras idénticas de dos réplicas con la incertidumbre estimada teniendo como Límite Superior de Especificación (LSE) 0.00412 (mg KOH/g) y Límite Inferior de Especificación (LIE) 0.00052 (mg KOH/g) calculados a partir de la reproducibilidad dada por la norma NC ASTM D 3242:2009.

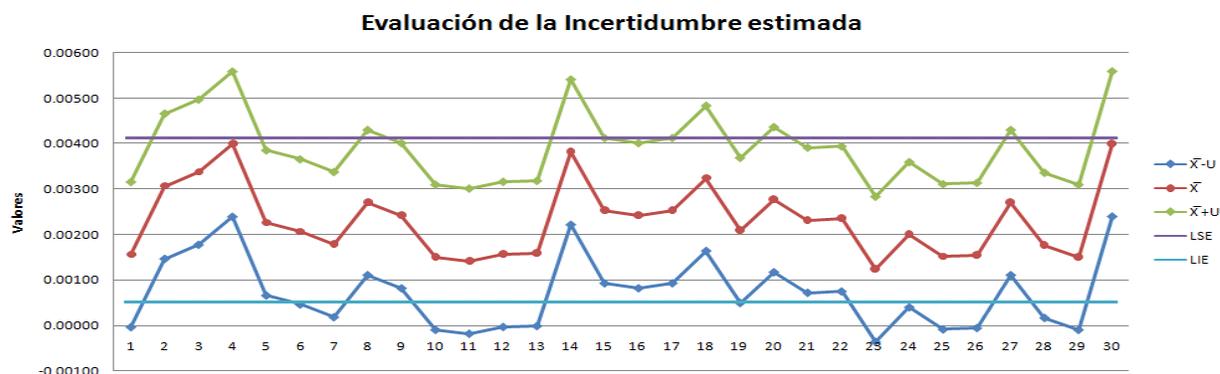


Gráfico 1: Verificación de las medias y la incertidumbre estimada. Fuente: Elaboración propia

A partir del gráfico anterior se puede interpretar que los resultados analíticos de las submuestras 5, 9, 15, 16, 17, 21, 22, 24 y 28 acompañados de la incertidumbre de la medición estimada se clasifican como Caso A donde los resultados de los ensayos de Acidez efectuados a las submuestras están dentro de los límites de especificación, así como el intervalo de incertidumbre y por lo tanto estas submuestras cumplen con la especificación; y los resultados analíticos de las submuestras 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 18, 19, 20, 23, 25, 26, 27, 29 y 30 acompañados de la incertidumbre de la medición estimada se clasifican como Caso B donde los resultados están dentro de los límites de especificación pero la incertidumbre fuera, en algunos casos, del LSE y en otros, del LIE, por lo tanto no es posible declarar la conformidad basado en un nivel de confianza del 95%, aunque la conformidad es más probable que la no conformidad.

Se determina la veracidad del método de ensayo intralaboratorio, a través de la estimación del sesgo utilizando una muestra de referencia cuya media es conocida, dicha media tiene como valor 0.002 (mg KOH/g), por lo tanto el sesgo estimado es de 0.00032 (mg KOH/g).

Además se establece que el intervalo de confianza para el sesgo intralaboratorio es:

$$0.000036 \leq \delta \leq 0.000604 \text{ (mg KOH/g)}$$

Anexos

La desviación típica de repetibilidad estimada intralaboratorio se compara con la desviación típica del método de ensayo para determinar si hay diferencia significativa entre ellas (ver tabla 6).

Tabla 6: Resumen de comparación entre desviaciones. Fuente: Elaboración propia.

	Desviaciones	Resultados (mg KOH/g) ²
Repetibilidad ($\alpha=5\%$)	S^2	0.0000006284
	σ^2	0.0000000459

La comparación se realiza mediante una prueba de hipótesis, arrojando como resultados que se rechaza la hipótesis nula, o sea la igualdad entre las desviaciones, por tanto, se demuestra que hay diferencia significativa entre las desviaciones para un nivel de significación del 5% y que la varianza estimada que se compara es mayor que la varianza dada por el método de ensayo.

Para determinar si hay presencia de sesgo entre la media muestral del analista y el valor de referencia aceptado se entrega a cada uno de los analistas que intervienen en la evaluación una cantidad de muestra de control de calidad suficiente para la realización de 15 réplicas. Los resultados obtenidos por los analistas son evaluados para verificar si pertenecen a la misma población; en la tabla se muestra un resumen de dicha evaluación.

Tabla 7: Resumen de los resultados arrojados de la verificación de pertenencia a la misma población. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Luque	Zulema	Grismery	Hilda	Dalia	Migdalia	Anoland	Blanca	Arais
Cant. excluida	1	1	-	-	1	1	1	-	-	-
Réplica excluida	8	2	-	-	3	12	9	-	-	-

Como se puede observar se elimina la réplica ocho de la analista Olga Lidia, por demostrarse que no pertenece a la misma población que las otras réplicas efectuadas por ella; la dos del analista Luque, la tres de Hilda, la 12 de Dalia y la nueve de la analista Migdalia por demostrarse que no pertenecen a las mismas poblaciones que las otras réplicas efectuadas por ellas.

Anexos

Se compara la media muestral de cada analista con la media aceptable de la muestra de referencia para conocer si hay diferencias significativas entre ellas. En la tabla 8 se presenta un resumen de dicha comparación.

Tabla 8: Resumen de los resultados arrojados de la comparación entre la media de cada analista y la de la muestra de referencia. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Luque	Zulema	Grismery	Hilda	Dalia	Migdalia	Anoland	Blanca	Arais
Rechazo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Presencia de Sesgo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

En los resultados de los ensayos realizados por los analistas no se detectó presencia de sesgo o error sistemático.

5.- Evaluación periódica del analista a partir de un analista de referencia

Se selecciona un analista, denominado “analista de referencia. Es la persona que mayor conocimiento, habilidades y experiencia presenta para desarrollar el método de ensayo, siendo el Especialista Técnico, encargado de actualizar los métodos de ensayos a utilizar, y posteriormente capacitar a los demás analistas, además es responsable de los equipos empleados en el Laboratorio y consciente de la importancia de asegurar la calidad de los resultados emitidos por los ensayos.

Para la realización de esta evaluación el analista de referencia, comprueba que los medios de medición hayan sido verificados y/o calibrados, que los reactivos y materiales de referencia se correspondan con la calidad requerida, chequea que las soluciones que se preparan estén de acuerdo con lo establecido, y a medida que se ejecute el ensayo, comprueba que se realice siguiendo las reglas y pasos establecidos por el método de ensayo normalizado.

Se homogeniza el material (Jet A1) a someter a ensayo y se le entrega a diez analistas y al analista de referencia una cantidad de la muestra suficiente para realizar 15 réplicas. Una vez terminados los ensayos se recopilan los resultados y se procede a la análisis estadístico.

Se determina la normalidad de los resultados de los ensayos realizados por los analistas aplicando la dócima de Grubbs. A partir de la prueba de normalidad se eliminan las réplias que

Anexos

arrojan datos anómalos (que no pertenezcan a la población). En la tabla 9 se muestra un resumen de la evaluación de normalidad.

Tabla 9: Resumen de la evaluación de normalidad. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas										
	Refer.	Olga Lidia	Luque	Zulema	Grismery	Hilda	Dalia	Migdalia	Anoland	Blanca	Arais
Cant. excluida	-	-	1	1	-	1	1	1	-	-	-
Réplica excluida	-	-	2	9	-	3	12	9	-	-	-

Como se observa en la tabla anterior se eliminan la réplica número dos del analista Luque, la nueve de Zulema, la tres de Hilda, la 12 de Dalia y la nueve de Migdalia, por tanto como se elimina menos del 20% de las observaciones del experimento correspondiente a cada analista, se considera que existe uniformidad del proceso de ensayo, y se continúa la evaluación de estos analistas con sus observaciones restantes.

Se comparan las varianzas o desviaciones típicas de cada analista con la del analista de referencia para comprobar la hipótesis de la igualdad de las varianzas, con el fin de conocer si la variabilidad o dispersión inherente del proceso de ensayo del analista que se evalúa es igual al del analista de referencia. En la tabla 10 se muestra un resumen de la comparación de varianzas.

Tabla 10: Resumen de la comparación de varianzas. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Luque	Zulema	Grismery	Hilda	Dalia	Migdalia	Anoland	Blanca	Arais
Diferencia significativa	si	no	no	no	no	no	no	no	no	no

A partir de la tabla anterior se puede concluir que la varianza estimada de las observaciones de la analista Olga Lidia presenta diferencia significativa con la varianza del analista de referencia. Por lo tanto se definirán las causas asignables y posteriormente se tomarán las medidas correctivas para esta analista, además queda eliminada del experimento.

Anexos

Se comprueba si existe igualdad entre la media de cada analista y la media del analista de referencia a partir de una prueba de t-student. Se muestra un resumen de la comprobación de igualdad entre las medias en la tabla 11.

Tabla 11: Resumen de la comprobación de igualdad entre las medias. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas								
	Luque	Zulema	Grismery	Hilda	Dalia	Migdalia	Anoland	Blanca	Arais
Diferencia significativa	no	no	si	no	no	no	no	no	no

La media de los resultados de los ensayos de la analista Grismery presenta diferencia significativa de un 5% con respecto a la media del analista de Referencia, es decir, en los ensayos realizados por esta analista hay presencia de un error sistemático o sesgo, por tanto se definen las causas asignables y posteriormente se toman las medidas correctivas.

Anexo No.14**Resumen de la implementación de la Instrucción en el ensayo Densidad****Fuente: Elaboración propia****1.- Monitoreo de la Estabilidad y Precisión a través de ensayos de muestra de Control de Calidad**

Dado que los datos provienen de una distribución normal son ploteados en gráficos de control de valores individuales con la ayuda del Software STATGRAPHICS con el objetivo de determinar si los datos provienen de un proceso en estado de control estadístico.

Los datos presentan una media igual a 0.79153 g/cm^3 y una desviación estándar igual a $0.00000746547 \text{ g/cm}^3$. De los 20 puntos no excluidos mostrados en el gráfico, ninguno se encuentra fuera de los límites de control, tanto para el gráfico de Individuos como en el gráfico de Rango Móvil. Puesto que la probabilidad de que aparezcan 0 ó más puntos fuera de límites, sólo por azar, es 1,0 si los datos provienen de la distribución normal, el proceso se encuentra en estado de control estadístico con un nivel de confianza del 95%. No se han detectado patrones de tendencia.

Al calcular el índice de inestabilidad (St) con el objetivo de conocer que tan inestable es el proceso resultó ser de un 0% mostrando una estabilidad buena.

2.- Monitoreo y evaluación periódica del desempeño del sistema en términos de Veracidad y Precisión a través de ensayos de material de referencia

Para la realización del monitoreo y evaluación del desempeño del sistema en términos de veracidad y precisión a través de un material de referencia se establecen las condiciones materiales en cuanto a recursos, tales como: reactivos, equipos, técnicas o métodos de ensayos, bajo las condiciones normales de trabajo. Se comprueba físicamente con el metrólogo que los medios de medición estén verificados y/o calibrados; se asegura que cada analista emplee los mismos equipos durante las etapas de trabajo, chequeando físicamente en el laboratorio la utilización de ellos durante el ensayo. Se chequea que el cumplimiento de las condiciones de repetibilidad durante el ensayo de cada muestra; se coordina con el responsable de calidad el suministro oportuno de los materiales de referencia que se requieren para los ensayos; se toma una muestra de referencia certificada o material homogéneo del nivel objeto del experimento, denominada “muestra homogénea” donde su cantidad es suficiente para

Anexos

realizar todas las réplicas necesarias, incluyendo una reserva de este material de no menos del 20%.

De la muestra homogénea se obtienen diez muestras idénticas, siendo analizadas en días diferentes y de cada una de ellas se toman tres submuestras, que se distribuyen entre los analistas que ejecutan habitualmente el ensayo, realizando dos réplicas.

Luego de haber sido efectuados los ensayos por los analistas, son recopilados los valores observados de las réplicas y se procede al procesamiento de los datos calculando las medias entre réplicas por submuestras, la media general (media de las medias $\bar{\bar{X}}$), los recorridos y la media de los recorridos (\bar{R}), quedando (ver tabla 1):

Tabla 1: Resumen de media general y media de recorrido. Fuente: Elaboración propia.

$\bar{\bar{X}}(\text{g/cm}^3)$	$\bar{R}(\text{g/cm}^3)$
0.791506	0.00007

Se efectúa la dócima de Cochran para los recorridos de las réplicas de las muestras idénticas para los niveles de significación del 1% y del 5% respectivamente, donde a partir de los criterios de aceptación o rechazo se obtiene que como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por lo tanto, queda demostrado que se cumple con la Dócima de Cochran y no es necesario eliminar ningún valor.

Se efectúa la dócima de Grubbs para un solo valor a las medias de las réplicas de las muestras idénticas para los niveles de significación del 1% y del 5% respectivamente, donde a partir de los criterios de aceptación o rechazo se obtiene que como el valor del estadístico obtenido es menor al de su valor crítico para un $\alpha = 5\%$ se acepta como correcto, por tanto se demuestra que se cumple con la Dócima de Grubbs y no es necesario eliminar ningún valor.

Como no se rechazan datos se continúa con el procedimiento.

Se determina la varianza de la reproducibilidad (S_R^2) a partir de (ver tabla 2):

- la varianza de la repetibilidad (S_r^2)
- la varianzas de las medias de las muestras idénticas (S_a^2)
- la varianza entre las muestras idénticas (S_L^2)

Tabla 2: Resumen de varianzas. Fuente: Elaboración propia.

Varianzas	Resultados (g/cm^3) ²
-----------	---

Anexos

S_r^2	0.0000000058
S_d^2	0.0000000021
S_L^2	-0.0000000008
S_R^2	0.0000000005

Se determinan las desviaciones típicas de la repetibilidad (S_r) y la reproducibilidad (S_R) (ver tabla 3).

Tabla 3: Resumen de desviaciones. Fuente: Elaboración propia.

Desviaciones	Resultados (g/cm ³)
S_r	0.00008
S_R	0.00007

Al determinar los límites de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R) se obtiene los valores presentados en la tabla 4.

Tabla 4: Resumen de límites. Fuente: Elaboración propia.

Límites	Resultados (g/cm ³)
r	0.000214
R	0.000199

Se determina la variabilidad del método de ensayo (incertidumbre) a partir de la variabilidad de la repetibilidad y de la reproducibilidad (ver tabla 5)

Tabla 5: Resumen de variabilidad. Fuente: Elaboración propia.

Variabilidad	Nivel de confianza	Resultados (g/cm ³)
Repetibilidad	95%	0.79151 ± 0.000108
	99.73%	0.79151 ± 0.000162
Reproducibilidad	95%	0.79151 ± 0.0000000042
	99.73%	0.79151 ± 0.0000000064
Incertidumbre	95%	Jet A1: 0.79151 ± 0.00009

Anexos

En el gráfico 3.5 se muestra la verificación de cada una de las medias estimadas para las 30 muestras idénticas de dos réplicas con la incertidumbre estimada teniendo como Límite Superior de Especificación (LSE) 0.79201 (g/cm³) y Límite Inferior de Especificación (LIE) 0.79101 (g/cm³) calculados a partir de la reproducibilidad dada por la norma NC ASTM D 1298:2009.

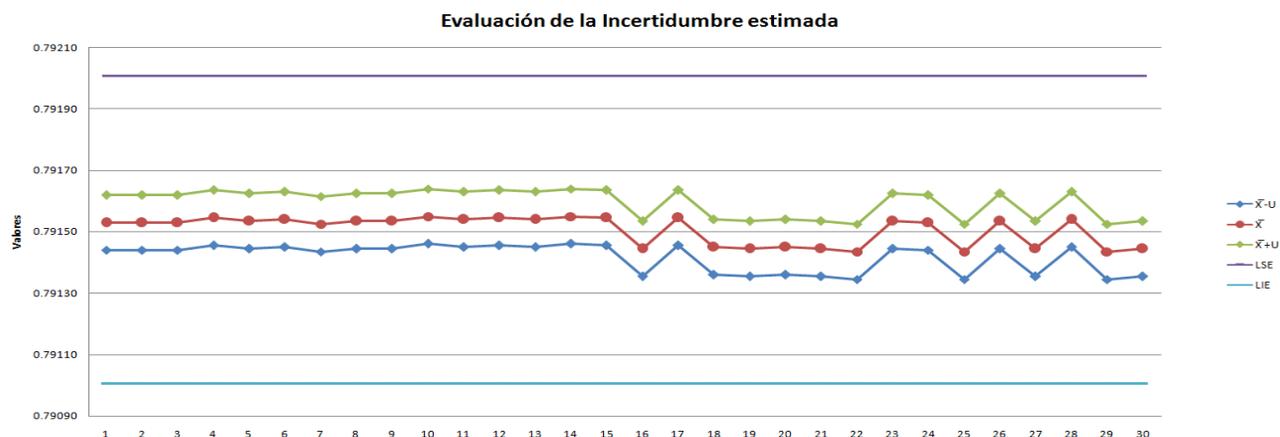


Gráfico 3.5: Verificación de las medias y la incertidumbre estimada. Fuente: Elaboración propia

A partir del gráfico anterior se interpreta que los resultados analíticos acompañados de la incertidumbre de la medición estimada pertenecen al Caso A donde los resultados de los ensayos de Densidad efectuados a las submuestras están dentro de los límites de especificación, así como el intervalo de incertidumbre, y por lo tanto estas submuestras cumplen con la especificación.

Se determina la veracidad del método de ensayo intralaboratorio, a través de la estimación del sesgo utilizando una muestra de referencia cuya media es conocida, dicha media tiene como valor 0.79153(g/cm³), por lo tanto el sesgo estimado es de 0.00002(g/cm³).

Además se establece que el intervalo de confianza para el sesgo intralaboratorio es:

$$0.000004 \leq \delta \leq 0.000036(\text{g/cm}^3)$$

La desviación típica de repetibilidad estimada intralaboratorio se compara con la desviación típica del método de ensayo para determinar si hay diferencia significativa entre ellas (ver tabla 3.6).

Tabla 6: Resumen de comparación entre desviaciones. Fuente: Elaboración propia.

Anexos

	Desviaciones	Resultados (g/cm ³) ²
Repetibilidad	S^2	0.0000000021
($\alpha=5\%$)	σ^2	0.0000000015

La comparación se realiza mediante una prueba de hipótesis, arrojando como resultados que se rechaza la hipótesis nula, o sea la igualdad entre las desviaciones, por tanto, se demuestra que hay diferencia significativa entre las desviaciones para un nivel de significación del 5% y que la varianza estimada que se compara es menor que la varianza dada por el método de ensayo.

Para determinar si hay presencia de sesgo entre la media muestral del analista y el valor de referencia aceptado se entrega a cada uno de los analistas que intervienen en la evaluación una cantidad de muestra de control de calidad suficiente para la realización de 15 réplicas. Los resultados obtenidos por los analistas son evaluados para verificar si pertenecen a la misma población; en la tabla 7 se muestra un resumen de dicha evaluación.

Tabla 7: Resumen de los resultados arrojados de la verificación de pertenencia a la misma población. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Cant. excluida	-	-	-	1	1	-	-	-	-	-
Réplica excluida	-	-	-	9	13	-	-	-	-	-

Como se puede observar se elimina la réplica nueve de la analista Zulema, por demostrarse que no pertenece a la misma población que las otras réplicas efectuadas por ella y la 13 de la analista Grismery por demostrarse que no pertenece a la misma población que las otras réplicas efectuadas por ella.

Se compara la media muestral de cada analista con la media aceptable de la muestra de referencia para conocer si hay diferencias significativas entre ellas. En la tabla 8 se presenta un resumen de dicha comparación.

Anexos

Tabla 8: Resumen de los resultados arrojados de la comparación entre la media de cada analista y la de la muestra de referencia. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Rechazo	Si	-	-	Si	Si	-	Si	-	-	Si
Presencia de Sesgo	Si	-	-	Si	Si	-	Si	-	-	Si

En los resultados de los ensayos realizados por las analistas Olga Lidia, Zulema, Grismery, Hilda y Arais se detectó presencia de sesgo o error sistemático, para las que se definirán las causas asignables y posteriormente se tomarán las medidas correctivas.

5.- Evaluación periódica del analista a partir de un analista de referencia

Se selecciona un analista, denominado “analista de referencia. Es la persona que mayor conocimiento, habilidades y experiencia presenta para desarrollar el método de ensayo, siendo el Especialista Técnico, encargado de actualizar los métodos de ensayos a utilizar, y posteriormente capacitar a los demás analistas, además es responsable de los equipos empleados en el Laboratorio y consciente de la importancia de asegurar la calidad de los resultados emitidos por los ensayos.

Para la realización de esta evaluación el analista de referencia, comprueba que los medios de medición hayan sido verificados y/o calibrados, que los reactivos y materiales de referencia se correspondan con la calidad requerida, chequea que las soluciones que se preparan estén de acuerdo con lo establecido, y a medida que se ejecute el ensayo, comprueba que se realice siguiendo las reglas y pasos establecidos por el método de ensayo normalizado.

Se homogeniza el material (Jet A1) a someter a ensayo y se le entrega a diez analistas y al analista de referencia una cantidad de la muestra suficiente para realizar 15 réplicas. Una vez terminados los ensayos se recopilan los resultados y se procede a la análisis estadístico.

Se determina la normalidad de los resultados de los ensayos realizados por los analistas aplicando la dócima de Grubbs. A partir de la prueba de normalidad se eliminan las réplias que arrojan datos anómalos (que no pertenezcan a la población). En la tabla 9 se muestra un resumen de la evaluación de normalidad.

Anexos

Tabla 9: Resumen de la evaluación de normalidad. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas										
	Refe.	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Cant. excluida	-	-	-	-	1	1	-	-	-	-	-
Réplica excluida	-	-	-	-	9	13	-	-	-	-	-

Como se observa en la tabla anterior se eliminan la réplica número nueve de la analista Zulema y la 13 de Grismery, por tanto como se elimina menos del 20% de las observaciones del experimento correspondiente a cada analista, se considera que existe uniformidad del proceso de ensayo, y se continúa la evaluación de estos analistas con sus observaciones restantes.

Se comparan las varianzas o desviaciones típicas de cada analista con la del analista de referencia para comprobar la hipótesis de la igualdad de las varianzas, con el fin de conocer si la variabilidad o dispersión inherente del proceso de ensayo del analista que se evalúa es igual al del analista de referencia. En la tabla 10 se muestra un resumen de la comparación de varianzas.

Tabla 10: Resumen de la comparación de varianzas. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas										
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais	
Diferencia significativa	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no	

A partir de la tabla anterior se puede concluir que las varianzas estimadas de las observaciones de las analistas no presentan diferencias significativas con la varianza del analista de referencia.

Se comprueba si existe igualdad entre la media de cada analista y la media del analista de referencia a partir de una prueba de t-student. Se muestra un resumen de la comprobación de igualdad entre las medias en la tabla 11.

Anexos

Tabla 11: Resumen de la comprobación de igualdad entre las medias. Fuente: Elaboración propia.

	Analistas									
	Olga Lidia	Mileidy	Luque	Zulema	Grismery	Diana	Hilda	Dalia	Blanca	Arais
Diferencia significativa	no	no	no	si	si	no	si	no	no	si

La media de los resultados de los ensayos de las analistas Zulema, Grismery, Hilda y Arais presentan diferencias significativa de un 5% con respecto a la media del analista de Referencia, es decir, en los ensayos realizados por estas analistas hay presencia de un error sistemático o sesgo, por tanto se definen las causas asignables y posteriormente se toman las medidas correctivas.

Anexo No.15

Plan de Mejoras basado en la técnica de las 5W1H

Fuente: Elaboración propia

Elemento	Problema	Causa	Medida	Responsable y Ejecutante	Objetivo	Ensayo	Fecha de Cumplimiento
		¿Qué?	¿Cómo?	¿Quién?	¿Porqué?	¿Dónde?	¿Cuándo?
5.2	Eliminación de réplicas en los ensayos de los analistas por presentar valores erróneos	Uso de mecha sucia.	Verificar las mechas antes de ser utilizadas	Especialista Técnico y Analistas	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos	Punto de Humo	Junio-2017
		Mecha mal recortada	Emplear el aditamento adecuado para recortar las mechas	Analistas	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017
		Poca cantidad de la muestra	Verificar el volumen de	Analistas	Asegurar la calidad		Junio-2017

Anexos



		en la lámpara	muestra en la lámpara antes de comenzar el ensayo		de los resultados de los ensayos		
	Diferencias significativas entre las medias de los analistas y el valor de la muestra de referencia utilizada	Montaje manual de las mechas	Montar la mecha respetando la norma y no manualmente	Analistas	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017
		No emplear el aditamento adecuado para cortar la mecha	Utilizar el aditamento adecuado para el corte de las mechas	Analistas	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017
	Eliminación de réplicas en los ensayos de analista por presentar valores erróneos	No realizar el proceso de limpieza y endulzamiento del equipo	Verificar que el analista realice el proceso de ensayo correctamente			Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos	Punto de Congelación

Anexos



	Diferencias significativas entre las medias de los analistas y el valor de la muestra de referencia utilizada	<p>1- No eliminar correctamente la humedad en la muestra.</p> <p>2-No esperar el tiempo adecuado para el rompimiento de emulsión de aire en la muestra</p>	Verificar que el analista realice el proceso de ensayo correctamente		Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017
	Eliminación de réplicas en los ensayos de los analistas por presentar valores erróneos	Posición inadecuada del analista para leer la bureta	Realizar un análisis ergonómico en el lugar donde se realiza el ensayo	Responsable de Seguridad y Salud	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos	Acidez	Junio-2017
		Inadecuado flujo de nitrógeno	Controlar el correcto uso del nitrógeno en volumen y	Analistas	Asegurar la calidad de los resultados		Junio-2017

Anexos



			tiempo		de los ensayos		
	Eliminación de réplicas en los ensayos de los analistas por presentar valores erróneos	Reutilización de las celdas de medición de forma inadecuada	Establecer un procedimiento para la limpieza de las celdas de medición	Especialista Técnico y Responsable de Calidad	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos	Azufre	Junio-2017
		Mala manipulación de las celdas de medición	Revisar con el analista el procedimiento de montaje del fondo de la celda de medición	Especialista Técnico y Analistas	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017
	Diferencias significativas entre las medias de los analistas y el valor de la muestra de	Cantidad inadecuada de muestra en las celdas de medición	Normalizar el volumen de muestra empleado en las celdas para	Especialista Técnico y Responsable de Calidad	Asegurar la calidad de los resultados de los		Junio-2017

Anexos



	referencia utilizada		la medición		ensayos		
	Eliminación de réplicas en los ensayos de los analistas por presentar valores erróneos	No evacuar el aire de adentro del equipo	Verificar a los analistas durante la ejecución del procedimiento de ensayo	Especialista Técnico	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos	Densidad	Junio-2017
	Diferencias significativas entre las medias de los analistas y el valor de la muestra de referencia utilizada	Inadecuada realización del procedimiento de ensayo	Verificar el dominio del procedimiento de ensayo durante la ejecución del mismo, de ser necesario, capacitarlo nuevamente.	Especialista Técnico	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017
5.5	Eliminación de réplica en los ensayos de los analistas por presentar valores	Uso de mecha defectuosa	Realizar un monitoreo por lotes de mechas para verificar la	Especialista Técnico y Responsable de Calidad	Asegurar la calidad de los resultados de los	Punto de Humo	Junio-2017

Anexos



	erróneos		concordancia de las mismas con la norma.		ensayos		
	Diferencias significativas entre las medias de los analistas y la del analista de referencia	Inadecuada realización del procedimiento de ensayo	Verificar el dominio del procedimiento de ensayo durante la ejecución del mismo, de ser necesario, capacitarlo nuevamente.	Especialista Técnico	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017
	Eliminación de réplica en los ensayos de los analistas por presentar valores erróneos	No realizar el proceso de limpieza y endulzamiento del equipo	Verificar que el analista realice el proceso de ensayo correctamente		Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos	Punto de Congelación	Junio-2017
	Diferencias significativas entre las varianzas de	1- No eliminar correctamente la humedad en	Verificar que el analista realice el proceso de		Asegurar la calidad de los		Junio-2017

Anexos



	las analistas y la varianza del analista de referencia	la muestra. 2-No esperar el tiempo adecuado para el rompimiento de emulsión de aire en la muestra	ensayo correctamente		resultados de los ensayos		
	Eliminación de réplica en los ensayos de las analistas por presentar valores erróneos	Inadecuada cantidad del indicador	Revisar el medio de medición volumétrico del indicador utilizado por el analista	Especialista Técnico y Analistas	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos	Acidez	Junio-2017
	Diferencias significativas entre las varianzas de las analistas y la varianza del analista de referencia	Inadecuada realización del procedimiento de ensayo	Verificar el dominio del procedimiento de ensayo durante la ejecución del mismo, de ser	Especialista Técnico	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017

Anexos



			necesario, capacitarlo nuevamente.				
	Diferencias significativas entre las medias de los analistas y la del analista de referencia	Posición inadecuada del analista para leer la bureta	Realizar un análisis ergonómico en el lugar donde se realiza el ensayo	Responsable de Seguridad y Salud	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017
	Eliminación de réplica en los ensayos de las analistas por presentar valores erróneos	Reutilización de las celdas de medición de forma inadecuada	Establecer un procedimiento para la limpieza de las celdas de medición	Especialista Técnico	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos	Azufre	Junio-2017
	Diferencias significativas entre las varianzas de las analistas y la varianza del analista de referencia	Inadecuada realización del procedimiento de ensayo	Verificar el dominio del procedimiento de ensayo durante la ejecución del mismo, de ser	Especialista Técnico	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017

Anexos



			necesario, capacitarlo nuevamente.				
	Eliminación de réplica en los ensayos de las analistas por presentar valores erróneos	Inyecto de muestras continuas sin cumplir con la limpieza y secado del equipo	Verificar al analista durante la realización del método de ensayo	Especialista Técnico	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos	Densidad	Junio-2017
	Diferencias significativas entre las medias de los analistas y la del analista de referencia	Inadecuada realización del procedimiento de ensayo	Verificar el dominio del procedimiento de ensayo durante la ejecución del mismo, de ser necesario, capacitarlo nuevamente.	Especialista Técnico	Asegurar la calidad de los resultados de los ensayos		Junio-2017