



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“DISEÑO EXPERIMENTAL PARA VALORES
EXTREMOS DE PRECISIÓN ASOCIADOS A UN
MÉTODO DE ENSAYO PARA EL CONTROL DE
CALIDAD DE COMBUSTIBLES DE AVIACIÓN”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

ACTUARIA

P R E S E N T A :

DAMARIZ SALVADOR HERNÁNDEZ

T U T O R :

DOCTOR CARLOS DÍAZ ÁVALOS

2009



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

*Le doy gracias a mis padres por creer en mí por
encaminarme aún cuando los días pierden la calma por
motivar a esta mente tibia a hacer tangibles los sueños
pero sobre todo y ante todo por su perpetua compañía.*

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Salvador

Hernández

Damariz

51 20 59 24

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Actuaría

099324311

2. Datos del tutor

Dr.

Carlos

Díaz

Ávalos

3. Datos del sinodal 1

Dra.

Ruth Selene

Fuentes

García

4. Datos del sinodal 2

Mat.

Margarita Elvira

Chávez

Cano

5. Datos del sinodal 3

M. en C.

Inocencio Rafael

Madrid

Ríos

6. Datos del sinodal 4

M. en C.

José Antonio

Flores

Díaz

6. Datos del trabajo escrito.

Diseño experimental para valores extremos de precisión asociados a un método de ensayo para el control de calidad de combustibles de aviación

114 p

2009

ÍNDICE

ÍNDICE..... I

INTRODUCCIÓN..... IV

**CAPITULO 1. ESPECIFICACIONES ESTÁNDAR DE CALIDAD
PARA TURBOSINA Y CONCEPTOS GENERALES
ENCAMINADOS AL RESULTADO DE UN
MÉTODO DE MEDICIÓN.**

1.1 El proceso de medición.....1

1.2 Estudio inter-laboratorio5

1.3 Términos relativos a la calidad8

1.4 Especificaciones estándar de calidad del combustible

de aviación (turbosina).....17

1.4.1 Definiciones17

1.4.2 Especificaciones18

1.5 Significado de las pruebas estándar para las propiedades

del combustible de aviación20

1.6 Aeropuertos y Servicios Auxiliares (ASA)25

CAPITULO 2. ESTIMACIÓN DE LA REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD PARA MÉTODOS DE ENSAYO

2.1 Estudio de repetibilidad y reproductibilidad (r&R)	31
2.1.1 Repetibilidad	31
2.1.2 Reproducibilidad	32
2.1.3 Desviación de repetibilidad (s_r) y Desviación de reproducibilidad (s_R).....	33
2.1.4 Límite de repetibilidad (r) y Límite reproducibilidad (R)	34
2.2 Método para la determinación de r&R	36
2.2.1 Diseño del experimento	37
2.2.2 Consideraciones preliminares	38
2.2.3 Modelo Estimado	42
2.2.4 Examen de los resultados para determinar su consistencia y la existencia de datos dudosos	43
2.2.5 Técnica grafica de consistencia	43
2.2.6 Técnicas numéricas para datos anómalos	46
2.2.7 Prueba de Cochran	47
2.2.8 Prueba de Grubbs	49
2.3 Cálculo de la media general y de la varianzas	54
2.4 Tabla ANOVA	56

2.4.1 Teoría del análisis de la varianza	56
2.5 Valores satisfactorios para el estudio r & R	61
CAPITULO 3. ESTIMACIÓN DE VALORES EXTREMOS DE PRECISION PARA LA PRUEBA DE TEMPERATURA DE CONGELACIÓN Y TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN PARA TURBOSINA	
3.1 Metodología experimental	62
3.2 Temperatura de Congelación Método ASTM D 5972 05	62
3.3 Estudio r&R para la prueba de Temperatura de Congelación	68
3.4 Temperatura de Inflamación Método ASTM D 56 05	81
3.5 Estudio r&R para la prueba de Temperatura de Inflamación	86
3.6 Parámetros relacionados a la confiabilidad de los resultados	97
3.6.1 Precisión intermedia	97
3.6.2 Incertidumbre	97
CONCLUSIONES	99
ANEXOS	101
GLOSARIO	107
BIBLIOGRAFIA	114

INTRODUCCIÓN

La necesidad de medir es evidente en la mayoría de las actividades técnicas o científicas. Sin embargo, no interesa sólo contar con medidas sino también saber si éstas son confiables, esto es que proporcionen algún indicador cuantitativo de la calidad del resultado ya que sin esta indicación los resultados no pueden ser comparados ni entre ellos mismos ni con respecto a valores de referencia.

El valor de una medición depende en gran medida de su correcta realización y adecuada interpretación, pues es claro que no existen mediciones perfectas. Todos los instrumentos tienen imperfecciones de fabricación (por pequeñas que ellas sean), están expuestos a perturbaciones externas durante una medición y son sujetos de empleo inadecuado por parte de los operadores.

Estos puntos parecen ser razonables cuando reflexionamos sobre ellos; sin embargo, la mayor parte de las personas no las tienen presentes en el momento de considerar la información que nos dan los resultados de las mediciones. Por ejemplo, en el caso de los análisis clínicos, buscamos una segunda opinión sólo en el caso de un resultado que indique una situación anómala. De lo contrario, tendemos a aceptar con mayor facilidad las buenas noticias. En un ambiente industrial podría esperarse que las mediciones se controlaran de una manera más sistemática.

La incorrecta interpretación de los resultados de las mediciones puede tener serias repercusiones económicas y sociales. Este hecho justifica la atención que la metrología presta a las técnicas de estimación de incertidumbre, la cual es el elemento fundamental para apreciar en forma adecuada la información que con lleva el resultado de una medición, contemplando todas las fuentes de variabilidad que afecten a éste, por ejemplo,

- Los resultados de la calibración del instrumento;
- La incertidumbre del patrón o material de referencia;

- La repetibilidad de las mediciones;
- La reproducibilidad de las mediciones;
- Características del propio instrumento, como resolución;
- Variaciones de las condiciones ambientales;
- La definición del propio mensurando;
- Variaciones en las magnitudes de influencia;
- El modelo particular de la medición.

Es común, en la práctica docente y de investigación, discutir con objetividad los resultados, siendo estos pensados como únicos, dejando fuera la aleatoriedad de todo suceso. Es aquí cuando aparece el término precisión el cual es objeto de mi investigación y un componente importante en la estimación de la incertidumbre, la proximidad entre resultados de mediciones independientes de un ensayo, bajo condiciones estipuladas es llamada “**precisión**”, la repetibilidad y la reproducibilidad son necesarias y útiles para describir la variabilidad de un método de medición y representan los valores extremos de la precisión.

La repetibilidad de un ensayo indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, en idénticos materiales, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo.

Por otro lado la reproducibilidad indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo obtenidos con el mismo método, en idénticos materiales, en diferentes laboratorios, con diferentes operadores y utilizando distintos equipos.

Cabe notar que cuando los resultados son precisos, hay ausencia de errores aleatorios, y cuanto mayor es la incertidumbre menor la precisión y a menor incertidumbre mayor precisión en las medidas.

En este trabajo se presentan conceptos y un método detallado para encaminarnos al cálculo de los valores extremos de precisión, se hará un análisis de los requerimientos técnicos de

la norma ISO 5725-2 con la finalidad de que cualquier persona no especializada en estadística obtenga todos los elementos para llevar a cabo este tipo de estimaciones y a la vez sirva para aquellas personas ajenas al área de control de calidad es este caso en combustibles de aviación.

Para finalizar en el capítulo tres se lleva a cabo la estimación de los valores extremos de precisión de dos pruebas de calidad para combustibles de aviación bajo un método de medición normalizado en comparaciones inter-laboratorio en el cual participan ocho laboratorios incluido ASA Combustibles (Aeropuertos y Servicios Auxiliares). La primera de ellas llamada Prueba de Temperatura de Congelación la cual indica el punto de congelación de la turbosina de aviación éste debe ser lo suficientemente bajo para excluir interferencia con flujo de combustible a través de las pantallas de filtro al motor y la segunda, llamada Prueba de Temperatura de Inflamación la cual indica la temperatura máxima para el manejo y el almacenamiento de combustible sin grave peligro de incendio.

Una de las responsabilidades de ASA Combustibles es recibir, almacenar, suministrar la turbosina y el gasavión a las aeronaves que operan en las terminales comerciales de nuestro país, esta tarea está sustentada por el área de control de calidad la cual lleva a cabo siete principales pruebas bajo métodos normalizados y certificados para el control de calidad de combustibles de aviación. Actualmente en los laboratorios de México se ha considerado la importancia de mostrar una evaluación de la calidad de sus servicios debido a las exigencias del mercado, que le permita controlar sus resultados y evaluar los métodos de ensayo.

CAPITULO 1. ESPECIFICACIONES ESTANDAR DE CALIDAD PARA TURBOSINA Y CONCEPTOS GENERALES ENCAMINADOS AL RESULTADO DE UN MÉTODO DE MEDICIÓN.

1.1 El proceso de medición

Los conceptos relacionados con las mediciones, dentro del vocabulario técnico de la metrología, tienen significados muy precisos por lo que se hace uso de términos que en el lenguaje común no necesariamente se emplean con el mismo propósito.

El obtener una medición confiable implica determinar y comprender las fuentes de error en el sistema de medición para conocer su exactitud.

La exactitud de un sistema de medición debe de ser realizada bajo criterios establecidos por normas, métodos de medición validados, publicaciones, etc.

Existen métodos establecidos que nos ayudan a determinar la exactitud de un sistema de medición. La norma ISO-5725-2 nos describe las consideraciones que se deben tomar en cuenta para la determinar la precisión la cual es un punto de partida hacia la exactitud en una medición y lograr llegar finalmente a la incertidumbre de una medición.

Metrología. No existe una definición clara y completa de la Metrología, con la que al menos los metrologos se encuentren satisfechos, fuera de la clásica que la define como “ciencia de la medición”. Sin duda ello es debido a que, estando latente en prácticamente todas las facetas de la vida diaria, casi nadie es consciente de ello. En un intento de definición lo más completa posible, es lo siguiente: “La Metrología es la ciencia que tiene por objeto el estudio de las propiedades medibles, las escalas de medida, los sistemas de unidades, los métodos y técnicas de medición, así como la evolución de lo anterior, la valoración de la calidad de las mediciones y su mejora constante, facilitando el progreso científico, el desarrollo tecnológico, el bienestar social y la calidad de vida”.

Mediciones. El objetivo de una medición es determinar el valor del mensurando. Entonces una medición comienza con una especificación apropiada del mensurando, el método de medición y el procedimiento de medición.

En general el resultado de una medición sólo es una aproximación del valor del mensurando y este es completo si va acompañado de la estimación de la incertidumbre.

La definición del mensurando está determinada por la exactitud de la medición requerida, ésta se obtendrá de acuerdo a los propósitos prácticos asociados con la medición y deberá ser suficientemente detallada.

Sistema de medición. Es un conjunto completo de instrumentos de medición y otros equipos ensamblados para llevar a cabo una medición específica. Un **sistema** (ver Figura 1) lo podemos entender como una composición de elementos que interactúan entre sí, entre los cuales existe una relación causa efecto entre las variables de entrada (x) y salida (y).

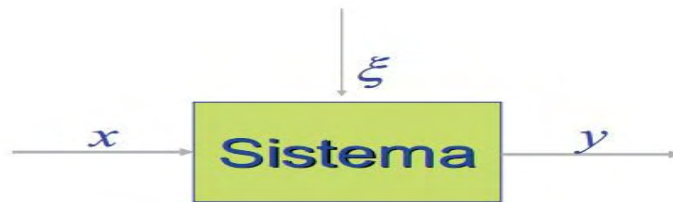


Figura 1. Representación grafica de un sistema de medición

Mensurando. El mensurando es la magnitud que se va a medir y es el primer paso para hacer una medición, éste no se puede definir mediante un valor sino únicamente mediante una descripción de una magnitud. En principio, un mensurando no puede ser descrito completamente sin hacer uso de una cantidad de información infinita, una definición incompleta del mensurando introduce una componente de incertidumbre en el resultado de la medición que puede, o no, ser significativa dependiendo de la exactitud que demande la medición.

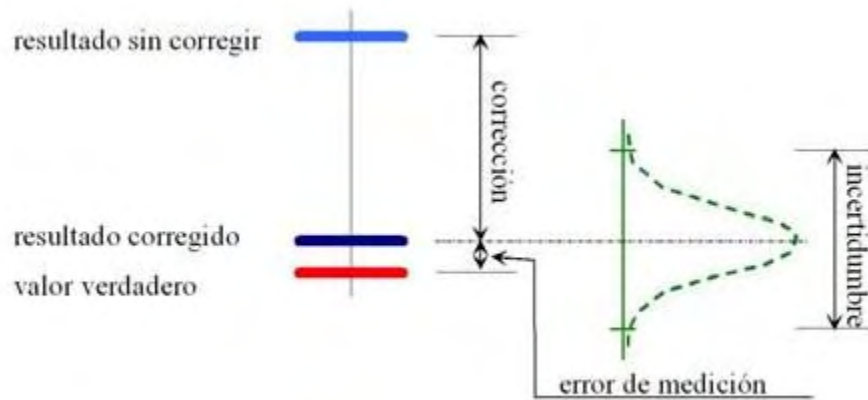
Errores efectos y correcciones. Una medición tiene imperfecciones lo que origina un error en el resultado de la medición. Este error puede ser de dos tipos: por una parte el error aleatorio, el cual surge debido a variaciones impredecibles o estocásticas de las magnitudes de influencia dando origen a variaciones en observaciones repetidas del mensurando, siendo debido a su naturaleza éste difícil de cuantificar, ocurren cuando, por ejemplo, nos equivocamos en contar el número de divisiones de una regla, o si estamos mal ubicados frente al fiel de una balanza. Estos errores pueden cometerse con igual probabilidad por defecto como por exceso, pero puede reducirse en su mayoría incrementando el número de observaciones, por otra parte el error sistemático se presenta como consecuencia de un efecto reconocido de una magnitud de influencia en el resultado de una medición, es decir, se originan por las imperfecciones de los métodos de medición, por ejemplo, pensemos en un reloj que se atrasa o adelanta, o en una regla dilatada, etc., pero este puede cuantificarse y si se observa que puede afectar considerablemente a nuestro resultado se le aplica una **corrección** o un **factor de corrección**.

Valor verdadero. Es algo que existe pero no se conoce con un cien por ciento de certeza. Por ello se ha establecido el artificio llamado valor convencionalmente verdadero, apoyado por unidades de patrón de referencia, que representan las diferentes magnitudes convenidas como “verdaderas”, y que nos permiten tener un parámetro de comparación denominado trazabilidad. El valor de un patrón se encuentra más cerca del valor verdadero pero aún así en casi todos los casos permanecerá un error de medición remanente, el cual no es posible conocer porque se desconoce el valor verdadero del mensurando.

Trazabilidad. Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, tal que ésta pueda ser relacionada con referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas incertidumbres determinadas.

Es importante tener presente que nunca se podrá conocer exactamente ni el valor de la magnitud realizada ni el del mensurando siendo así que lo único que se conocerá serán valores estimados.

Figura 2. Conceptos asociados con la medición



En la Figura 2 se aprecia que una medición se obtiene de un “resultado sin corregir”, que corresponde a la lectura del instrumento de medición; así, este valor es una primera aproximación al valor verdadero del mensurando. Si se conocen los factores de influencia en la medición y se corrige el resultado, se obtiene un resultado corregido y que constituye una mejor estimación del valor del mensurando. La información disponible de forma inmediata para conocer el error del instrumento es el certificado o informe de calibración; en él se encuentra la diferencia de los valores obtenidos con el instrumento de medición, contra el patrón de mayor exactitud.

1.2 Estudio inter-laboratorios.

Las comparaciones inter-laboratorios se llevan a cabo por numerosas razones, y pueden ser usadas por los laboratorios participantes y por otras partes.

Las comparaciones inter-laboratorios se pueden usar por ejemplo para:

- a) determinar el desempeño de laboratorios individuales para efectuar ensayos o mediciones específicas y hacer el seguimiento del desempeño continuo de dichos laboratorios;
- b) identificar problemas en los laboratorios e iniciar acciones correctivas que puedan estar relacionadas, por ejemplo, con el desempeño del personal o con la calibración del instrumental;
- c) establecer la eficacia y el grado de comparación de nuevos métodos de ensayo o de medición y, en forma similar, hacer el seguimiento de los métodos establecidos;
- d) proveer confianza adicional en los clientes de los laboratorios;
- e) identificar diferencias inter-laboratorios;
- f) determinar las características de desempeño de un método, a menudo conocidas como “ensayos colaborativos”;
- g) asignar valores a materiales de referencia (MR) y evaluar su adecuación al uso en ensayos específicos o procedimientos de medición.

Estudio inter-laboratorio. Un estudio en el que varios laboratorios miden una cantidad en una o más porciones "idénticas" de materiales homogéneos y estables, en condiciones documentadas, y cuyos resultados se compilan en un único documento.

Nota: Cuanto más elevado es el número de los laboratorios participantes, mayor es la confianza que puede depositarse en las estimaciones consiguientes de los parámetros estadísticos. El protocolo de la UIQPA-1987 (Pure & Appl. Chem. 66, 1903-1911 (1994)) exige un mínimo de ocho laboratorios para poder realizar estudios sobre el funcionamiento de los métodos.

Estudio sobre la eficacia de los métodos. Es un estudio inter-laboratorios en el que todos los laboratorios siguen el mismo protocolo escrito y utilizan el mismo método de ensayo para medir una cantidad en un conjunto de muestras. Los resultados notificados se utilizan para estimar las características de funcionamiento del método. Habitualmente estas características son la precisión en el mismo laboratorio y en distintos laboratorios y, siempre que sea necesario y posible, otras características pertinentes, tales como el error sistemático, la recuperación, los parámetros internos de control de la calidad, la sensibilidad, el límite de cuantificación y la aplicabilidad.

Notas:

1. Los materiales utilizados en dicho estudio de las cantidades analíticas por lo general son representativos de materiales que han de analizarse efectivamente con respecto a las matrices, la cantidad de componente de ensayo (concentración), y los componentes y efectos que interfieren. Normalmente el analista no conoce la composición efectiva de las muestras de ensayo, pero conoce la matriz.
2. En el protocolo de estudio se especifican el número de laboratorios, de muestras de ensayo y de determinaciones, así como otros detalles sobre el estudio. Parte del procedimiento de estudio consiste en la descripción del procedimiento con indicaciones escritas para llevar a cabo el análisis.

3. La principal característica distintiva de este tipo de estudio es la necesidad de seguir exactamente el mismo protocolo escrito y método de ensayo.

4. Pueden compararse varios métodos empleando los mismos materiales de ensayo. Si todos los laboratorios utilizan el mismo conjunto de instrucciones para cada método y si el análisis estadístico se lleva a cabo por separado para cada método, el estudio constituirá un conjunto de estudios sobre la eficacia de los métodos. Tal estudio podrá designarse también como estudio de comparación de métodos.

Estudio de la eficacia de los laboratorios. Se trata de un estudio inter-laboratorios que consiste en una o más mediciones realizadas por cada grupo de laboratorios sobre una o más muestras de ensayo estables y homogéneas mediante los métodos seleccionados o empleados por cada laboratorio. Los resultados notificados se comparan con los resultados de otros laboratorios o bien con el valor de referencia conocido o asignado, en general con el objetivo de mejorar el funcionamiento de los laboratorios.

Notas:

1. Los estudios de funcionamiento de los laboratorios pueden emplearse para acreditar los laboratorios o verificar su funcionamiento. Si un estudio es realizado por una organización que tiene algún tipo de control sobre la gestión de los laboratorios participantes a nivel de organización, acreditación, reglamentación o contratación, el método puede especificarse o bien la selección puede limitarse a una lista de métodos aprobados o equivalentes. En estos casos, una única muestra de ensayo no es suficiente para juzgar el funcionamiento.

2. A veces puede utilizarse un estudio de funcionamiento de laboratorios para seleccionar un método de análisis que se empleará en un estudio de la eficacia de métodos. Si todos los laboratorios, o un subgrupo suficientemente amplio de laboratorios, utilizan el mismo método, el estudio podrá interpretarse también como estudio de la eficacia de los métodos, siempre y cuando las muestras utilizadas abarquen toda la gama de concentraciones del analito (componente de interés analítico de una muestra).

3. Los distintos laboratorios de una misma organización que trabajan con instalaciones, instrumentos y materiales de verificación independientes se consideran como si fueran laboratorios diferentes.

1.3 Términos relativos a la calidad

Calidad. Conjunto de propiedades y características de un producto, proceso o servicio que le confieren su aptitud para satisfacer las necesidades establecidas o implícitas.

Esta definición ha evolucionado en los últimos años hasta considerar (G.Taguchi) la calidad como "las pérdidas que un producto o servicio infringe a la Sociedad desde su producción hasta su consumo o uso. A menores pérdidas sociales, mayor calidad del producto o servicio".

Este último enfoque posee la ventaja de incluir no solo los problemas de calidad clásicos (pérdidas sociales debidas a la variabilidad) sino los actuales (pérdidas sociales debidas a los efectos secundarios nocivos, problemas del medio ambiente, etc.).

Se dice que un producto o servicio tiene "calidad" cuando alcanza las expectativas del cliente que lo recibe o utiliza. En general, el cliente queda satisfecho cuando el producto cumple bien todas sus funciones sin darle problemas, o sea que no presenta fallas, es seguro y fácil de manejar y mantener.

Antiguamente la calidad era también sinónimo de durabilidad y resistencia al uso a través del tiempo, pero hoy en día el cliente puede aceptar que algunos productos se deterioren rápidamente y se deban cambiar luego de un corto periodo de uso.

En los productos intermedios, o sea los componentes de otros productos y los elementos que van a ser usados para fabricar otros productos (por ejemplo un engranaje), se requiere que cumplan con ciertas especificaciones técnicas a fin de que se adapten correctamente a las funciones asignadas en la etapa posterior. Estas especificaciones técnicas deben poder ser controladas a través de mediciones de sus dimensiones y atributos

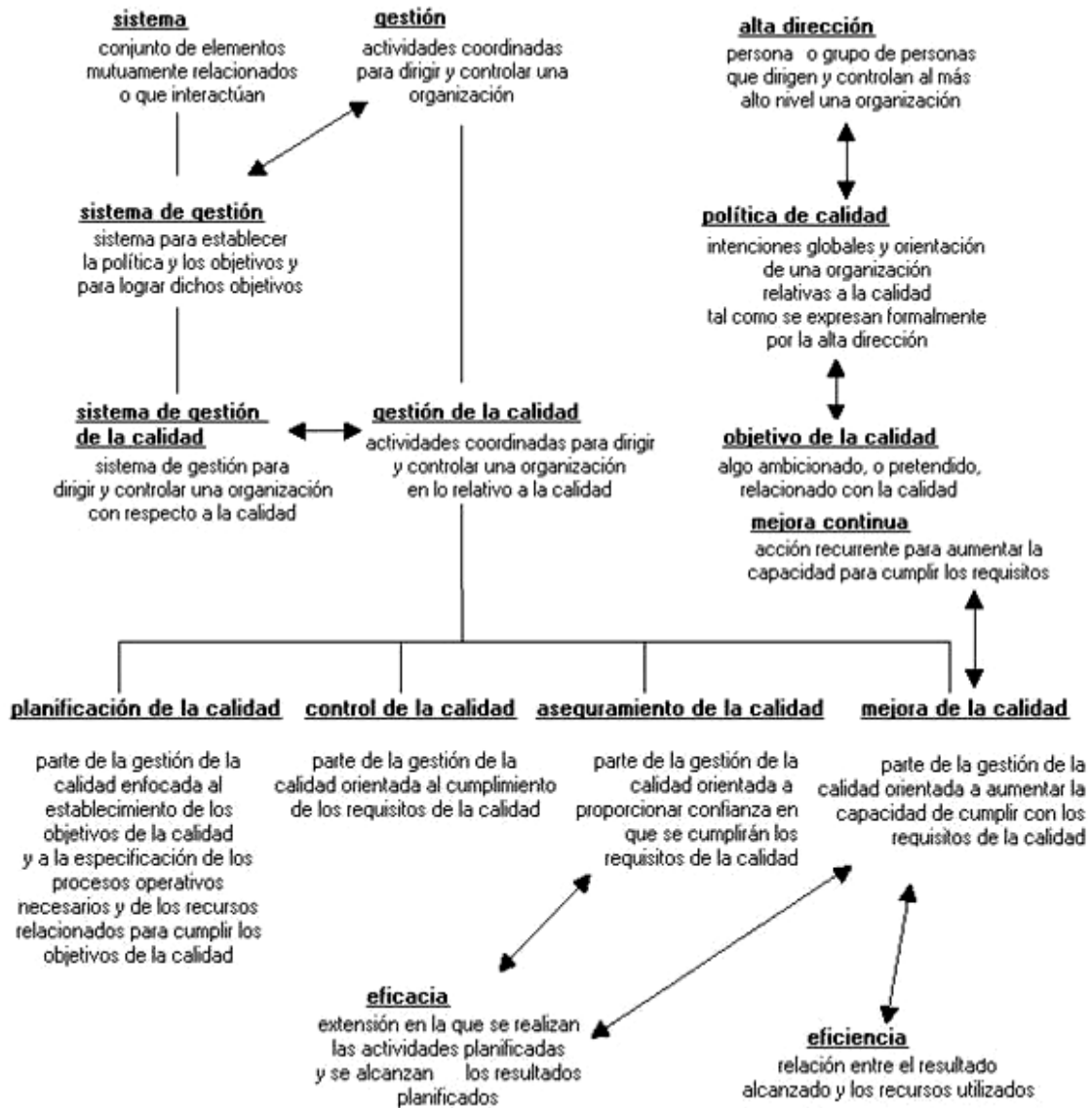
Gestión de la calidad. Es el conjunto de actividades de la función general de la dirección que determinan la política de la calidad, los objetivos, las responsabilidades, y se implantan por medios tales como la planificación de la calidad, el control de la calidad, el aseguramiento de la calidad y la mejora de la calidad dentro del marco del sistema de calidad (véase Fig.3).

Política de calidad.- En cada empresa la alta dirección debe establecer con claridad sus objetivos y hacerlos del conocimiento de todo su personal, y las directrices generales para alcanzarlos. Esto le obliga, a promover y desarrollar en todos los niveles la conciencia de lo que es la calidad e indicar constantemente la importancia que para la empresa tienen sus clientes. Es indispensable que se informe al personal que los productos o servicios proporcionados o fabricados con mala calidad, redundan en altos costos económicos y de imagen empresarial.

Control de calidad. Es el proceso de regulación a través del cual se puede medir la calidad real, compararla con las normas o las especificaciones y actuar sobre la diferencia.

Control estadístico de la calidad. La parte del Control de Calidad que utiliza técnicas estadísticas.

Figura 3. Términos relativos a la gestión de la calidad



Aseguramiento o garantía de la calidad. Todas aquellas acciones planificadas y sistemáticas que proporcionan una confianza adecuada en que un producto o servicio cumpla determinados requisitos de calidad.

El aseguramiento de la calidad no está completo a menos que estos requisitos de calidad reflejen completamente las necesidades del cliente. Para ser éste efectivo se 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 sirve también para establecer la confianza en el suministrador.

Figura 4. El ciclo de aseguramiento de calidad



Sistema de calidad. Los sistemas de calidad se desarrollaron con el fin de minimizar los problemas comunes durante la producción, y asegurar que todos los productos sean satisfactorios, antes de elaborar o diseñar el sistema de calidad es necesario establecer los requisitos que debe cumplir el producto o servicio, posteriormente se decide de que forma se van a cumplir usando los recursos disponibles de la manera más eficiente.

Un sistema de calidad incorpora a la prevención como una forma de vida y que, en todo caso, sirvieran para anticipar los errores antes de que estos se produjeran.

La entidad mexicana de acreditación, a. c. (ema). Es la primera entidad de gestión privada, imparcial, influyente y profesional en nuestro país, que tiene por objetivo acreditar a los organismos de la evaluación de la conformidad (laboratorios de ensayo y calibración, organismos de certificación y unidades de verificación).

Los laboratorios de ensayo que quieren acreditarse deben cumplir con una serie de requisitos establecidos en norma, y adquirir los compromisos que establece la entidad mexicana de acreditación, a. c.

La ema es la encargada de acreditar a laboratorios tanto de calibración como de ensayos. Uno de los principales controles de calidad en los ensayos de laboratorio, es el aseguramiento de una correcta medición durante la realización de los mismos; de esto surge un concepto un poco más complejo, al cual se denomina “incertidumbre”. Uno de los principales retos de la mayoría de los laboratorios es estimar ésta, la cual se asocia a todo el proceso de medición, pasando desde el equipo utilizado hasta la confiabilidad requerida en la estimación. Esto puede sonar muy complejo, y en cierta forma lo es ya que se necesita conocer información de diferentes tipos, entre la que cabe mencionar: datos del fabricante del equipo, cartas de calibración, repetibilidad del método de ensayo, entre otras; esto sin mencionar el conocimiento de interpretación de los mismos.

La Política referente a ensayos de aptitud para laboratorios de la ema se ha desarrollado para fundamentar la confianza mediante la comparación técnica entre los laboratorios acreditados, de acuerdo a los criterios de las normas nacionales e internacionales y el marco legal vigentes.

La obligación de alentar la participación de todos los laboratorios acreditados es de la ema, y esta política se realizará con ayuda de otra instancia competente, es decir, los laboratorios deben participar en programas de ensayos de aptitud llevados a cabo por proveedores reconocidos por la entidad mexicana de acreditación, a.c.

Esta política presenta las condiciones y lineamientos para determinar el desempeño de laboratorios acreditados, además de establecer la efectividad y el grado de comparación de nuevos métodos de ensayo o de medición y, en forma similar, hacer el seguimiento de los métodos establecidos. Los ensayos de aptitud dan confianza a los usuarios de los laboratorios e identifican las diferencias entre laboratorios, al asignar valores a materiales de referencia y evaluar su adecuación al uso en procedimientos específicos de ensayo y/o medición.

Compromisos que adquieren los Laboratorios de Calibración y/o Ensayo Acreditados y/o en proceso de acreditación por la **ema**.

- Compromisos con la entidad mexicana de acreditación, a. c.
 - ✓ Proporcionar al (los) representante(s) autorizado(s) por la ema la documentación relacionada con el sistema de la calidad y el nombre de el (los) técnico (s) que se encuentren relacionados con los servicios de calibración y/o ensayo solicitados en el alcance de la acreditación,
 - ✓ proporcionar el acceso del (los) representante (s) autorizado(s) por la ema a las instalaciones (administrativas y técnicas) del laboratorio, para presenciar los ensayos, mediciones y/o calibraciones relacionadas con los servicios de calibración y/o ensayo solicitados en el alcance de la acreditación y para llevar a cabo las evaluaciones de vigilancia o de seguimiento que se consideren necesarias,
 - ✓ brindar las facilidades para hacer cualquier comprobación razonable que permita a la ema constatar la competencia del laboratorio para realizar los

ensayos, mediciones calibraciones, por ejemplo: documentación, registros, equipo de ensayo y/o calibración,

- ✓ participar en los programas de ensayos de aptitud que la ema reconozca u organice, con el objeto de demostrar el continuo cumplimiento de los requisitos de acreditación,
- ✓ cumplir con las políticas de la entidad mexicana de acreditación, a. c. referente a la trazabilidad, incertidumbre de medición y ensayos de aptitud,
- ✓ hacer los pagos relacionados con el proceso de evaluación y acreditación, incluyendo los relativos a las evaluaciones de vigilancia, seguimiento, ampliaciones y actualizaciones, en tiempo y forma, y con las tarifas vigentes, al momento en que el pago se genere. Esto incluye también lo referente a las evaluaciones de seguimiento, con el alcance citado en el capítulo correspondiente del procedimiento de evaluación y acreditación de laboratorios en su versión vigente, cuando se reciben en la ema quejas o reclamaciones de la actuación del laboratorio. Los costos del seguimiento deben considerar lo siguiente:
 - Si el resultado de la evaluación de seguimiento es verídico, el laboratorio debe cubrir los costos por el servicio realizado.
 - Si el resultado de la evaluación de seguimiento no es verídico, el promovente (persona que estime afectados sus derechos) de la queja debe cubrir los costos por el servicio realizado.
 - Si el resultado de la evaluación de seguimiento se obtiene verídico en al menos uno de sus elementos, el laboratorio debe cubrir el 50 % del costo por el servicio realizado y el otro 50 % lo debe cubrir el promovente de la queja.
- ✓ Absorber todos los gastos de los evaluadores y/o expertos técnicos de la ema que participen en la evaluación del laboratorio de que se trate, generados por

concepto de viáticos (transportación, hospedaje, alimentación, etc.) y honorarios para la realización de las visitas de evaluación, sean estas iniciales, de seguimiento, de vigilancia o de cualquier otro tipo; así como de reembolsar a los evaluadores todos los gastos generados por concepto de realización de dichas visitas,

- ✓ transcurridos 4 años desde la fecha de acreditación se debe comprobar la competencia del laboratorio, a través de una evaluación equivalente a la inicial, ya que la acreditación pierde su vigencia cuando expira la misma.

➤ Compromiso con los clientes.

- ✓ Prestar sus servicios sin ningún tipo de discriminación, atendiendo a su imparcialidad, independencia, integridad y confidencialidad,
- ✓ cuando se requiera, permitir el acceso del cliente, o de su representante a las instalaciones del laboratorio en las que se ejecutan ensayos, mediciones o calibraciones, para presenciarlas, se entiende que tal acceso no debe perturbar, en ningún caso el buen desarrollo de los ensayos, mediciones o calibraciones, ni la aplicación de las reglas de la confidencialidad relativas a los trabajos realizados para otros clientes, ni perjudicar su seguridad,
- ✓ cualquiera que sea el resultado final del ensayo, medición o calibración, indicarlo en el informe correspondiente,
- ✓ hacer del conocimiento de los clientes el procedimiento específico para el tratamiento de apelaciones, disputas, quejas o sugerencias, y de acuerdo a éste, atender y dar respuesta a las apelaciones, disputas, quejas o sugerencias que los clientes presenten.

La Organización Internacional para la Estandarización o ISO (en inglés, International Organization for Standardization), que nace después de la Segunda Guerra Mundial fue creada el 23 de febrero de 1947, es el organismo encargado de promover el desarrollo de normas internacionales de fabricación, comercio y comunicación para todas las ramas industriales a excepción de la eléctrica y la electrónica. Su función principal es la de buscar la estandarización de normas de productos y seguridad para las empresas u organizaciones a nivel internacional.

La ISO es una red de los institutos de normas nacionales de 157 países, sobre la base de un miembro por país, con una Secretaría Central en Ginebra, Suiza, que coordina el sistema. La Organización Internacional de Normalización (ISO), con base en Ginebra, Suiza, está compuesta por delegaciones gubernamentales y no gubernamentales subdivididas en una serie de subcomités encargados de desarrollar las guías que contribuirán al mejoramiento ambiental.

ASTM International. Fundada en 1898, ASTM International es una organización sin fines de lucro que proporciona un foro mundial para el desarrollo y publicación de normas de consenso voluntario para materiales, productos, sistemas y servicios. Las normas de ASTM se aceptan y se usan en la investigación y el desarrollo, la prueba de productos, los sistemas de calidad y las transacciones comerciales en todo el mundo.

1.4 Especificaciones estándar de calidad del combustible de aviación (turbosina)

Se requieren métodos analíticos fiables para cumplir con las normativas nacionales e internacionales en todas las áreas de análisis. Por lo tanto, está admitido internacionalmente que un laboratorio deba tomar las medidas pertinentes para asegurarse de que es capaz de producir, y de que produce efectivamente, datos con el nivel necesario de calidad.

El transporte aéreo es uno de los servicios más importantes del mundo. Gracias a su desarrollo y a sus logros en los ámbitos de la técnica y los servicios, este sector es uno de los que más han contribuido al progreso de la sociedad moderna y por lo tanto es vital que aporte confiabilidad en sus vuelos.

1.4.1 Definiciones

Combustible de aviación comercial (turbosina). Combustible para motores de turboreacción o turbohélice de corte amplio o uso general, el cual consta de mezclas de hidrocarburos refinados derivados del petróleo crudo sin aditivos.

Densidad. Relación peso volumen de cualquier líquido.

Peso específico. Densidad del producto (turbosina) entre la densidad del líquido de referencia (agua químicamente pura a nivel del mar a 20/4 °C).

Tipos específicos de combustibles para turbosina de aviación para uso civil.

Ciertos equipos o condiciones de uso pueden permitir un rango más amplio o estrecho de características que se muestran en esta especificación. Se suministran tres tipos de combustibles para turbosina de aviación.

Jet A y Jet A-1. Un destilado con temperatura de inflamación alta del tipo del queroseno. Representan dos grados de combustibles tipo queroseno que difieren básicamente en el punto de congelación, para Jet A es $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el Jet A-1 es de $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Jet B. Es un combustible de bajo punto de inflamación para uso militar

Designación. El producto objeto de este trabajo es el denominado comercialmente en el territorio nacional como TURBOSINA (Jet A-1).

1.4.2 Especificaciones

El producto debe cumplir con las especificaciones que se establecen en la Figura 5, además de las que se indican a continuación.

El combustible para turbosina de aviación debe constar de mezclas de hidrocarburos refinados derivados del petróleo crudo sin aditivos.

Aditivos. Se pueden añadir aditivos a solicitud y bajo responsabilidad del usuario de la turbosina en cantidad y composición especificada en la siguiente lista de sustancias aprobadas. En este caso se modifican las pruebas de calidad que se afecten por dicha adición.

Antioxidantes. Están permitidos en la refinación del combustible de aviación en cantidades no mayores de 24 mg/L de ingredientes activos (sin incluir el peso del solvente).

Requisitos detallados

- La turbosina debe presentar una apariencia visual, limpia y brillante
- El combustible debe ser incoloro o ligeramente amarillo
- Composición
 - Acidez total (mgKOH/g).
 - Aromáticos (%de volumen mx). La combustión de combustibles para turbosina de aviación con alta grado de aromáticos, resulta generalmente en

humo y carbón o depósito de hollín, por lo tanto es conveniente limitar el contenido total en aromáticos al igual que los naftalenos en los combustibles para turbina.

- Azufre de mercaptano (% máx.).
- Azufre total (% máx.).
- Volatilidad basada en los siguientes parámetros
 - Destilación
 - a) Temperatura de destilación del 10% de recuperado a 205°C máx.
 - b) Temperatura de destilación del 50% de recuperado.
 - c) Temperatura de destilación del 90% de recuperado
 - d) Temperatura final de destilación a 300°C
 - Punto de inflamación
- Fluidez determinada por los siguientes parámetros
 - Punto de congelación (°C)
 - Viscosidad cinemática mm²/s(cSt)
- Densidad relativa.
- Combustión
 - Calor neto de combustión (MJ/Kg)
 - Número de luminómetro (cd/m²)
 - Punto de humo
 - Naftalenos (%volumen)
- Corrosión (estándar).
- Contaminantes
 - Goma preformada o existente (mg/100ml)
- Prueba Doctor
- Otras pruebas

1.5 Significado de las pruebas estándar para las propiedades del combustible de aviación.

Estabilidad térmica. La estabilidad u oxidación y polimerización a las temperaturas de operación encontradas en ciertas naves de turbina es un requisito de ejecución o rendimiento importante. Las mediciones de la “estabilidad térmica” están relacionadas con la cantidad de depósitos formados en el sistema de combustible para motor al calentarse el combustible en una nave de turbina. Los combustibles para turbina de aviación deben ser estables térmicamente a la temperatura de combustible tan elevada como de 148°C.

Combustión. Los combustibles para turbina de aviación, se queman continuamente en una cámara de combustión por inyección de combustible líquido en la corriente de flujo rápido de aire caliente. El combustible es vaporizado y se quema bajo condiciones casi estequiométricas en una zona primaria. Los gases calientes así producidos se diluyen continuamente con el exceso de aire para bajar su temperatura hasta un nivel operativo seguro para la turbina. Las características de combustión de combustible referentes a la formación de hollín que son enfatizadas por los actuales métodos de prueba son: la eficiencia de quema y la extinción de la llama.

En términos generales, los hidrocarburos de parafina ofrecen las características de limpieza de combustión más convenientes para los combustibles de turbosina. Los naftalenos son los siguientes hidrocarburos más convenientes para este uso. Aunque las olefinas en términos generales tienen buenas características de combustión, su pobre estabilidad de goma limita usualmente su uso en los combustibles para turbinas de naves aéreas hasta un 1% o menos. Los aromáticos tienen generalmente las características menos convenientes de combustión para combustible destinado para turbinas de naves aéreas. En las turbinas de naves aéreas estos aromáticos tienden a quemarse como una llanta que produce humo y desprenden una proporción mayor de su energía química como una radiación térmica inconveniente que los demás hidrocarburos. Los naftalenos o los aromáticos bicíclicos producen más hollín, humo y radiación térmica que los aromáticos monocíclicos y por lo tanto, constituyen la clase de hidrocarburos menos convenientes para utilizar como combustibles para naves aéreas.

Punto de humo. Este método proporciona una indicación de las propiedades productoras de humo, relativas, de combustibles para chorros y está relacionado con la composición del tipo de hidrocarburo de tales combustibles. En términos generales, cuanto más aromática sea la turbosina, más humeante será la llama. Un alto punto de humo indica un combustible con una tendencia baja de producir humo.

Aromáticos. La combustión de combustibles para chorro altamente aromáticos resulta generalmente en humo y carbón o depósito de hollín y por lo tanto, es conveniente limitar el contenido total en aromáticas al igual que los naftalenos en los combustibles para chorro.

Porcentaje de naftalenos. Este método cubre la medición total de naftaleno, acenafteno, y derivados alquilados de estos hidrocarburos en combustibles para turbina que no contienen más de 5% de tales compuestos y que poseen puntos de ebullición por debajo de 316°C.

Densidad. La densidad es la propiedad de un fluido y es de importancia para la dosificación del flujo y en las relaciones de masa contra volumen para la mayor parte de las operaciones comerciales. Es particularmente útil en evaluaciones empíricas del valor de calentamiento cuando se utiliza con otros parámetros como el punto de anilina o la destilación. Una densidad baja puede indicar un valor bajo de calentamiento por volumen unitario.

Calor neto de combustión. El diseño de la nave y de los motores se basa en la convertibilidad de calor en energía mecánica. El calor neto de la combustión proporciona un conocimiento sobre la cantidad de energía que se puede obtener a partir de un combustible dado para la ejecución, o sea, el rendimiento de trabajo útil; en este caso, la potencia. Por lo tanto, se incorpora en esta especificación un requisito de calor neto mínimo de combustión. La determinación del calor neto de combustión cuesta tiempo y es difícil de llevar a cabo con precisión. Esto ha conducido al desarrollo y al uso del punto de anilina y a la relación de densidad a fin de estimar el calor de combustión del combustible. Se utiliza esta relación conjuntamente con el contenido en azufre del combustible a fin de obtener el calor neto de combustión para los fines de esta especificación.

Destilación. La volatilidad del combustible y la facilidad de vaporización a diferentes temperaturas se determinan por la destilación. Las temperaturas de destilación al 10% están limitadas para asegurar un arranque fácil. El límite de 90% excluye las fracciones más pesadas que serían difíciles de vaporizar.

Viscosidad. La viscosidad de un combustible está relacionada estrechamente con su bombeabilidad en el margen de temperaturas y consistencia de los patrones de rociado de las boquillas. La capacidad del combustible al lubricar una bomba también puede estar relacionada con la viscosidad.

Punto de congelación. El punto de congelación es particularmente importante y debe ser lo suficientemente bajo para excluir interferencia con flujo de combustible a través de las pantallas de filtro al motor a temperaturas que prevalecen elevadas. La temperatura del combustible en un tanque de nave aérea disminuye con una tasa proporcional a la duración del vuelo. El punto de congelación máximo permitido para el combustible se encuentra relacionado por lo tanto, con el tipo de vuelo, por ejemplo, los vuelos de duración larga requerirían de combustible de un punto de congelación más bajo que los vuelos de duración corta.

Azufre. El control de contenido de azufre es importante para los combustibles para turbina, puesto que los óxidos de azufre formados durante la combustión pueden ser corrosivos para las partes metálicas de la turbina.

Corrosión de tira de cobre. Es un requisito que el combustible para turbina pase la prueba de tira de cobre asegurando así que el combustible no vaya corroyendo al cobre o cualquier aleación a base de cobre en diversas partes del sistema de combustible.

Acidez total. Algunos productos de petróleo se tratan con ácido mineral o cáustico, o ambos, como parte del procedimiento de refinación. Cualquier ácido mineral o cáustico residual es inconveniente. Ninguna impureza estará presente, según se espera. Sin embargo,

una determinación de la acidez confirma esto cuando se inspecciona combustible no utilizado. También mide los ácidos orgánicos que están presentes.

Goma existente. La goma es un residuo no volátil que se deja después de la evaporación del combustible. Se utiliza un chorro de vapor como un agente evaporador para combustibles que deben ser utilizados en aviones equipados con motores de turbina. La cantidad de goma presente es una indicación de la condición del combustible solamente en el momento de la prueba. Grandes cantidades de goma son indicativas de contaminación del combustible por aceites de punto de ebullición mayor o materia particulada y en términos generales reflejan pobres prácticas en el manejo de los combustibles.

Punto de inflamación. El punto de inflamación es una indicación de la temperatura máxima para el manejo y el almacenamiento de combustible sin grave peligro de incendio.

Reacción al agua. El método reacción al agua proporciona un auxiliar para determinar la presencia de materiales extractables fácilmente por agua o que tienen una tendencia de absorber agua.

Materia particulada. La presencia de materiales particulados sólidos e introducidos como polvo y herrumbre pueden ser detectados por filtración del combustible para turbina de aviación mediante filtros de membrana bajo condiciones prescritas.

Clasificación de colores de membranas. El filtro del combustible a través de una membrana y la clasificación del color de los depósitos contra una escala de colores estándar ofrecen una evaluación cualitativa de los niveles de contaminantes particulares en combustibles o de cambios en los niveles de contaminantes en combustibles en un punto en particular.

Agua sin disolver. El método de prueba para agua sin disolver proporciona un auxiliar cuantitativo para medir la cantidad de agua libre, o sea, agua sin disolver en corrientes de combustible que fluyen sin exponer la muestra a la atmósfera o a un recipiente de muestra. También suministra un elemento para verificar la ejecución, o sea, el rendimiento de los separadores de filtro de combustible.

Figura 5. Especificaciones de la Turbosina

Pruebas	Unidades	Especificación	Método ASTM
1. Peso específico 20/4 °C	----	0,7720/0,8370	D 1298-99
Densidad	Kg/L	----	----
Temperatura	°C	----	----
2. Gravedad API 60°C	°API	37/51	D 1298-99
3. Apariencia	Visual	Claro y Brillante	D 4176
4. Temperatura inicial de ebullición	°C	Reportar	D 86-05
10%	°C	205°C	D 86-05
50%	°C	Reportar	D 86-05
90%	°C	Reportar	D 86-05
Temperatura final de ebullición	°C	300 máx	D 86-05
Residuo de destilación	%	1.5 máx	D 86-05
Pérdida de destilación	%	1.5 máx	D 86-05
Presión barométrica	kPa	----	----
5. Temperatura de inflamación	°C	38 mín	D 56-05
Temperatura de prueba	°C	----	----
Presión barométrica	kPa	----	----
6. Temperatura de congelación	°C	-47 máx	D 5972-05
7. Viscosidad cinemática	mm ² /s (cSt)	8 máx	D 445
Temperatura	°C	----	----
Tiempo	Seg	----	----
8. Calor de combustión neto	MJ/Kg	42.8 mín	D 1405
Punto de anilina	°C		D 611
9. Corrosión al Cu, 2h 100°C	VISUAL	STD 1 máx	D 130-04
10. Acidez total	mg KOH/g	0,10 máx	D 3242
mL de KOH	mL	----	----
mL del blanco	mL	----	----
N=Normalidad de la solución KOH	N	----	----
W=peso de la muestra	G	----	----
11. Azufre total	% masa	0,30 máx	D 4294
12. Azufre mercaptánico	% masa	0,003 máx	D 3227
13. Prueba doctor	----	NEGATIVA	D 4952
14. Reacción al agua (separación)	----	2	D 1094-00

Interfase	----	1b máx	D 1094-00
15. Goma preformada	mg/100 mL	7 máx	D 381-04
16. Estabilidad térmica (caída de presión)	kPa	3,3 máx	D 3241
Clasificación del tubo	VISUAL	Código <3	D 3241
17. Aromáticos	% vol	25 máx	D 1319
Punto de humo	Mm	25/18 mín	D 1322
Naftalenos	% vol	3 máx	D 1840
18. Contenido de agua (hidrokit/Shell)	Ppm	15 máx	----
19. Calificación del microseparómetro	----	90 mín	D 3948-05

1.6 Aeropuertos y Servicios Auxiliares (ASA)

Aeropuertos y Servicios Auxiliares (ASA) es un organismo descentralizado del Gobierno Federal, que cuenta con personalidad jurídica y patrimonios propios.

Creada el 10 junio de 1965, ASA ha contribuido al fortalecimiento de la industria aeroportuaria de México por más de 43 años. Las principales funciones de ésta institución son diseñar, construir y operar terminales aeroportuarias. Actualmente opera una red de 20 aeropuertos a lo largo del territorio nacional.

Aeropuertos y Servicios Auxiliares (ASA) en un principio tuvo a su cargo la operación y administración de todos los aeropuertos del país, con la integración de una red aeroportuaria que operó por más de 30 años. Durante sus 43 años de vida se ha convertido en una empresa vital para el desarrollo y consolidación del sistema de comunicaciones en nuestro país. Así mismo, sus actividades han contribuido a impulsar la economía de las regiones de México. A lo largo de más de cuatro décadas de existencia ASA ha logrado formar a una gran cantidad recursos humanos especializados, contribuyendo así a generar un notable capital de conocimiento en diversas áreas: administración, operación, mantenimiento, conservación, desarrollo de proyectos y planeación de aeropuertos, entre otras.

El 1 de enero del 2003 se cumplieron 24 años de que Aeropuertos y Servicios Auxiliares se hizo cargo del almacenamiento, distribución y suministro de combustibles para la aviación; en esa fecha se integró la empresa Nacional de Combustibles de Aviación, la famosa NACOA, que con todas sus instalaciones y plantilla laboral pasó a formar parte de Aeropuertos y Servicios Auxiliares.

Dentro de la nueva Visión y Misión de ASA, la división de Combustibles se propone como una línea de negocios cuyo principal objetivo es la de satisfacer las necesidades en consumo para la aviación exigentes normas de control de eficiencia, calidad, seguridad y servicio para las aeronaves, y la optimización de los recursos disponibles. ASA tiene a su cargo el suministro de combustible para aeronaves a través de 64 estaciones.



Unidades de suministro y tanques de almacenamiento de turbosina. Estación México

Al viajar por avión lo único que nos preocupa es llegar con tiempo al aeropuerto, nunca pensamos en la logística que existe detrás de toda operación aeroportuaria: la preparación de la aeronave, la mecánica y operativa de vuelo; el movimiento en la plataforma; los servicios en tierra, tanto de apoyo como de seguridad y uno muy importante, el suministro de combustible.

Este procedimiento no es tan sencillo como parece. Antes de que la turbosina llegue al avión, pasa por un riguroso control de calidad y una serie de procesos para garantizar que conserve su claridad, limpieza y brillantez.

La ruta de los carburantes (turbosina o gasaviación) comienza en las refinerías de PEMEX en donde son producidos para posteriormente ser llevados a las terminales de distribución de

la misma paraestatal y canalizarlos por medio de auto tanques a las 64 estaciones de combustibles con las que cuenta el Sistema Aeroportuario Mexicano para ser operada por Aeropuertos y Servicios Auxiliares.

Aquí es donde los sistemas de recepción instrumentados en ASA Combustibles mantienen la calidad que requieren las aeronaves ya sean de turbina o pistón.



Auto tanque capacidad de suministro de 300 galones por minuto para el despacho de turbosina. Tuberías y tanque de aluminio diseñado para prevenir el oleaje del líquido.

Actualmente **ASA Combustibles** cuenta con el laboratorio de control de calidad para combustibles de aviación más importante de México, en el cual siete de las pruebas que realizan están certificadas ante la EMA que son; peso específico 20/4 °C, destilación, temperatura de inflamación, temperatura de congelación, reacción al agua, corrosión en la barra de cobre y prueba de partículas contaminantes.



Tanques almacenadores turbosina

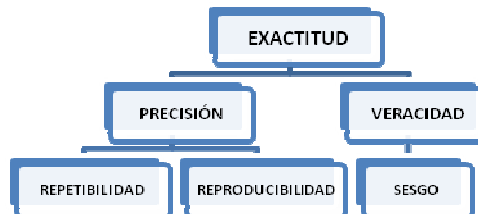
CAPITULO 2. ESTIMACIÓN DE LA REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD PARA MÉTODOS DE ENSAYO

Aunque en el lenguaje común exactitud y precisión son sinónimo, sin embargo, metrológicamente, los términos exactitud y precisión, aunque relacionados entre sí, no deben intercambiarse, ya que la diferencia entre ambos es significativa.

El Vocabulario Internacional de términos fundamentales y generales de Metrología (VIM) define el término **exactitud** como el grado de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando, haciendo hincapié en que a) el término exactitud es cualitativo y b) que no se utilice el término exactitud en lugar de precisión. Sin embargo, este último término no aparece definido en el VIM, por lo que se toma su definición y ligazón con el término exactitud de la norma ISO 5725-2. En esta norma, el término exactitud (Fig.6) engloba a la veracidad y a la precisión, pudiendo escribirse como:

EXACTITUD = VERACIDAD + PRECISIÓN

Figura 6. Determinación de la exactitud de acuerdo a la ISO -5725



Los términos “veracidad” y “precisión” son los principales condicionantes de la robustez de un ensayo (capacidad del ensayo de no verse afectado por pequeñas variaciones en los parámetros del método). Un estudio de precisión requiere la repetición del análisis sobre la misma muestra para comprobar la eficiencia del método que incluya desde la preparación de la muestra por el analista hasta la lectura instrumental.

Se define **veracidad** como el grado de concordancia existente entre el valor medio obtenido a partir de una gran serie de resultados y un valor aceptado como referencia (por ejemplo, un valor convencionalmente verdadero del mensurando) viene expresada de forma cuantitativa usualmente en términos de sesgo, cuanto más pequeño es el sesgo mayor veracidad indica. El sesgo es pues el error sistemático total, por oposición al error aleatorio, pudiendo existir uno o más errores sistemáticos contribuyendo al sesgo. A mayor error sistemático respecto al valor aceptado como referencia, mayor sesgo y viceversa. Es decir, un resultado es veraz si está libre de error sistemático. En la práctica, la veracidad se verifica usando referencias. Por lo tanto se puede afirmar que un resultado es veraz si este es trazable a la referencia utilizada.

Sesgo: $\Delta = \mu - \mu_0$

donde μ es la media de la población de los resultados experimentales y μ_0 el valor verdadero.

Como μ no se conoce, sino sólo \bar{y}_{ij} , es mejor definir $D = \bar{y}_{ij} - \mu_0$

Hay dos componentes del sesgo:

Sesgo del método: Diferencia entre la esperanza de los resultados de todos los laboratorios que usan ese método y el valor aceptado de referencia.

Sesgo del laboratorio: Diferencia entre la media de un gran número de resultados de un laboratorio y el valor medio global obtenido por todos los laboratorios.

Existen valores de referencia para las pruebas de veracidad, uno de ellos son los **MRC** (Materiales de Referencia Certificados) que están sujetos a normas internacionales y tienen incertidumbres conocidas, de manera que pueden emplearse para estudiar simultáneamente todos los aspectos del sesgo.

Los MRC deben utilizarse para validar la veracidad siempre que sea posible. Es importante asegurarse de que las incertidumbres del valor certificado sean suficientemente pequeñas para permitir la detección de un sesgo de magnitud importante. De lo contrario, sigue siendo recomendable utilizar MRC, aunque deben realizarse comprobaciones adicionales.

Al interpretar el resultado en un experimento de veracidad en un material de referencia, debe tenerse en cuenta la incertidumbre asociada al valor certificado, junto con la incertidumbre que genera la variación estadística en el laboratorio.

La **precisión** de un ensayo nos indicará el grado de concordancia existente entre los resultados independientes de una medición, obtenidas en condiciones estipuladas, ya sea de repetibilidad o de reproducibilidad. Así pues, la precisión depende únicamente de la distribución de los resultados, no estando relacionada con el valor verdadero o especificado. La precisión se expresa generalmente a partir de la desviación típica de los resultados. A mayor desviación típica menor precisión.

Por lo tanto se dice que un resultado es exacto si simultáneamente es veraz (se encuentra libre de errores sistemáticos) y preciso (los errores aleatorios son aceptables).

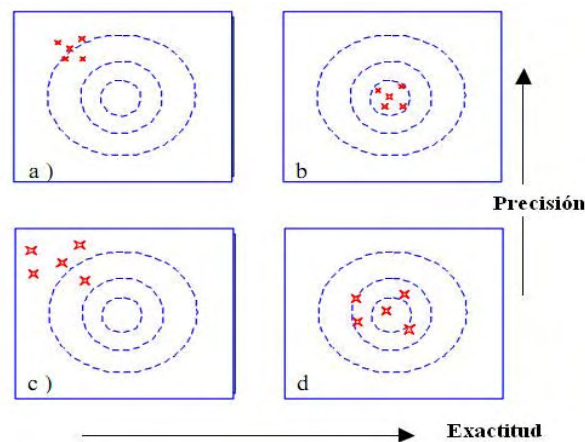


Figura 6.1. Esta figura ilustra de modo esquemático los conceptos de precisión y exactitud. Los centros de los círculos indican la posición del “verdadero valor” del medurado y las cruces los valores de varias determinaciones del centro. La dispersión de los puntos da una idea de la precisión, mientras que su centro efectivo (centroide) está asociado a la exactitud. a) Es una determinación precisa pero inexacta, mientras d) es más exacta pero imprecisa; b) es una determinación más exacta y más precisa; c) es menos precisa que a).

2.1 Estudio de repetibilidad y reproductibilidad (r&R)

La repetibilidad y la reproductibilidad son dos tipos de precisión extremas necesarias y útiles para describir la variabilidad de un método de medición. La repetibilidad proporciona la menor variabilidad que puede haber entre los resultados cuando un método es aplicado en intervalos cortos de tiempo sin variar ningún factor (mismo analista, equipo, reactivos, etc.), en el otro extremo la reproductibilidad proporciona la mayor variabilidad de los resultados ya que se obtiene cuando se varían todos los factores (incluyendo el laboratorio) que pueden afectar a un resultado.

También existe la precisión intermedia que se obtiene cuando dentro de un laboratorio se varían uno o más factores entre cada uno de los ensayos, es útil en casos específicos por ejemplo cuando se quiere evaluar la reproductibilidad entre analistas de un mismo laboratorio.

Tradicionalmente en los estudios r&R a la repetibilidad se le conoce como la variabilidad interna a la condición y a la reproductibilidad como la variabilidad entre las condiciones.

2.1.1 Repetibilidad

La **repetibilidad** (Fig. 7) de un ensayo indica la proximidad del grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de las mediciones sucesivas del mismo mensurando, las mediciones son realizadas con la aplicación de la totalidad de las siguientes condiciones:

- el mismo procedimiento de medición;
- el mismo operador;
- el mismo instrumento de medición utilizado en las mismas condiciones;
- el mismo lugar;
- la repetición dentro de un período corto de tiempo.

La repetibilidad medida por un único laboratorio se denomina repetibilidad **intra-laboratorio**. En teoría la repetibilidad es una característica del método de ensayo y por tanto no puede depender del laboratorio que la calcula, por ello se define la repetibilidad en pruebas de ensayo como la media de las repetibilidades intra-laboratorio, de esta forma se tienen las pequeñas variaciones que pueden existir entre laboratorios. Si la muestra es suficientemente representativa y el procedimiento se ejecuta de forma adecuada ambos valores deberían coincidir.

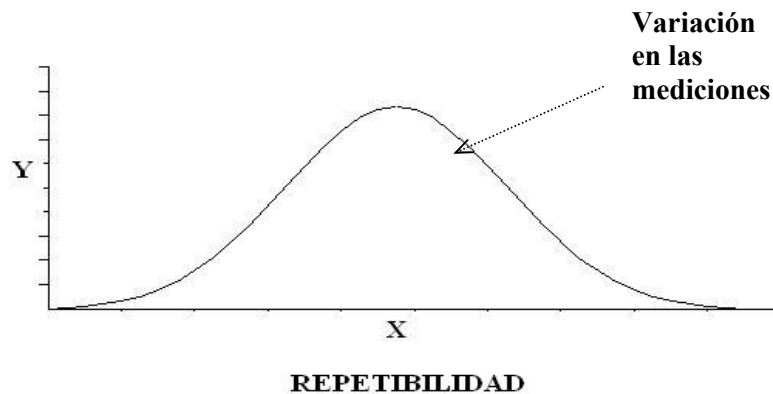


Figura 7. Mediciones bajo condiciones de repetibilidad

2.1.2 Reproducibilidad

La **reproducibilidad** (Fig.8) indica la proximidad del grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de las mediciones del mismo mensurando, las mediciones son realizadas haciendo variar las condiciones de medición las cuales pueden ser:

- el método de medición;
- el observador;
- el instrumento de medición;
- el patrón de referencia;
- el lugar;
- las condiciones de uso;
- el tiempo.

Cabe notar que su determinación tiene sentido y es posible solamente cuando otros laboratorios utilizan el mismo método de ensayo y es posible una “comparación inter-laboratorios” o cuando se realiza una ensayo de inter-comparación.

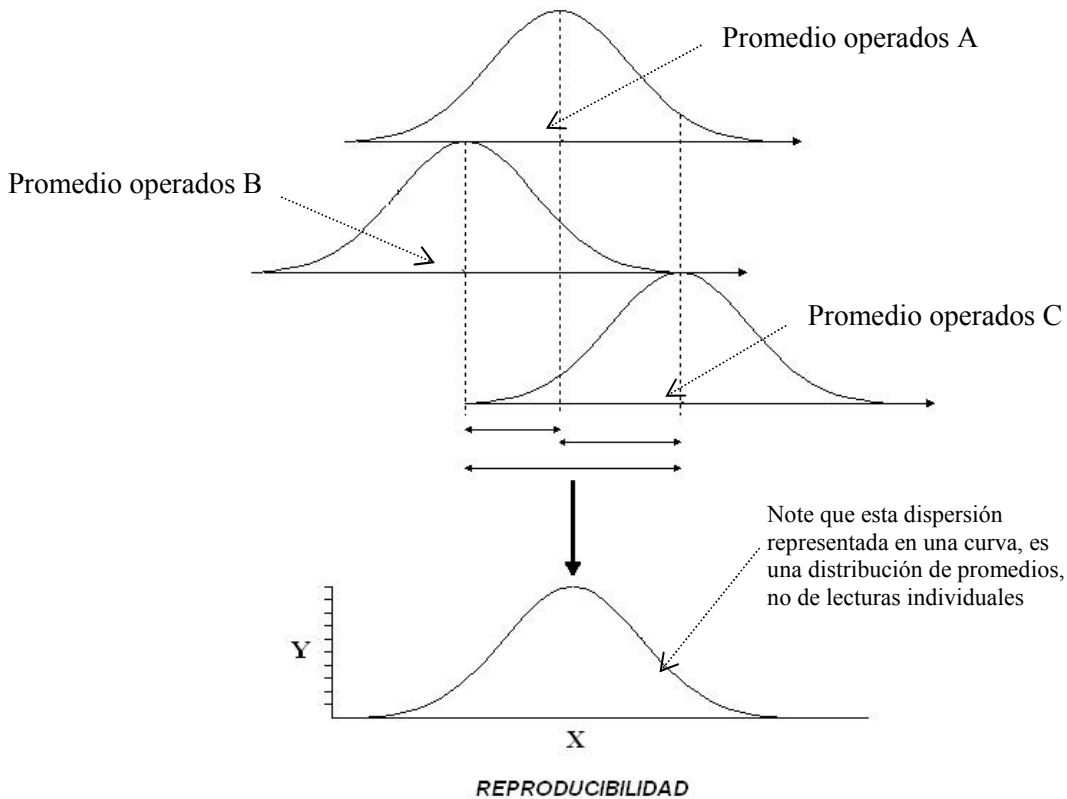


Figura 8. Mediciones bajo condiciones de reproducibilidad

2.1.3 Desviación de repetibilidad (s_r) y Desviación de reproducibilidad (s_R)

Desviación estándar de repetibilidad (s_r). Es el valor estimado de la desviación estándar de los resultados de un ensayo obtenido bajo condiciones de repetibilidad, es conocida como el ruido presente en el experimento.

Desviación estándar de reproducibilidad (s_R). Es el valor estimado de la desviación estándar de los resultados de un ensayo obtenido bajo condiciones de reproducibilidad.

2.1.4 Límite de repetibilidad (r) y Límite reproducibilidad (R)

A partir de estos conceptos se definen los **límites de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R)** como el valor por debajo del cual se sitúa, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta (distancia) entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenido en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad respectivamente.

$$r \Leftrightarrow P(|y_{ij1} - y_{ij2}| < r) = 0,95$$
$$R \Leftrightarrow P(|y_{ij1} - y_{ij2}| < R) = 0,95$$

Si s_r es la desviación típica de la estadística formada por el conjunto de resultados de ensayo, bajo condiciones de repetibilidad, el conjunto de todas las diferencias posibles entre dos resultados distintos tendrá una desviación típica igual a $\sqrt{2} s_r$ y si se quiere obtener un nivel de confianza caracterizado por un coeficiente de seguridad k , entonces podemos definir el límite de repetibilidad como:

$$r = k\sqrt{2} s_r$$

Si se supone que los resultados siguen una distribución gaussiana y se establece un nivel de confianza del 95 %, es decir que 5 de los resultados del ensayo (y_{ijk}) entre cada 100 podrían impedir que la repetibilidad o reproducibilidad del ensayo inter-laboratorio no cumpliera con las especificaciones de la norma al que corresponde un $k = 1.96$, entonces

$$r = 2.82 s_r$$

Respectivamente para la reproducibilidad

$$R = 2.82 s_R$$

De acuerdo a las directrices de la norma ISO 140-2 [6], para calcular el valor de s_r , se debe obtener un tamaño de muestra que viene dado por la expresión:

$$p(n-1) > 35$$

donde p es el número de laboratorios que intervienen en el ensayo inter-laboratorio y n el número de ensayos a realizar por cada laboratorio. Si el estudio se va a realizar en un único laboratorio entonces el número de ensayos no debería ser inferior a 36.

La repetibilidad y reproducibilidad de un ensayo viene determinada por la incertidumbre en las mediciones. Los siguientes aspectos son factores que condicionarán la precisión del ensayo:

- El instrumento de medición: Los instrumentos pueden tener errores tales como una tendencia a dar resultados mayores o menores, cambios por envejecimiento, desgastes y otras derivas, insuficiente precisión del instrumento, incertidumbre aportada por la calibración del instrumento u otros problemas funcionales.
- El proceso de la medición: La dificultad en la realización de la medida, el grado de subjetividad de la medición, o la habilidad del operador condicionarán la precisión.
- Muestreo adecuado: Existe un componente importante de la incertidumbre del ensayo asociado a la facilidad para la obtención de muestras representativas.
- Condiciones ambientales: Que condicionarán tanto a la muestra como a los instrumentos de medida.
- Deriva en el tiempo: Si las medidas tienen lugar en espacios de tiempo muy alejados, por la posible deriva temporal de distintos factores.
- La homogeneidad y regularidad del objeto a medir: El cual puede no ser estable.

Con el fin de reducir la amplitud de los límites de repetibilidad y reproducibilidad debe contarse con un método normalizado completo y que carezca de ambigüedades, en el que se describa detalladamente cómo deben realizarse las mediciones y permita reducir el efecto de los aspectos anteriormente detallados.

El propósito de este capítulo es exponer una metodología para el cálculo de la repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo.

2.2 Método para la determinación de r&R

La determinación de estudios de repetibilidad y reproducibilidad (r&R) se basa en la evaluación estadística de las dispersiones de los resultados, en su representación como varianzas o desviaciones estándar.

El análisis de los datos involucra lo siguiente:

- a) examen crítico de los datos, a fin de identificar y tratar los datos anómalos u otras irregularidades y probar la conveniencia del modelo;
- b) calcular separadamente para cada nivel los valores preliminares de precisión.

2.2.1 Diseño del experimento

El diseño del experimento para el cual se basa el modelo estadístico a continuación presentado es el siguiente:

Muestras de Q_j lotes de materiales, representando Q_j niveles diferentes de ensayo, a P_i laboratorios. Cada uno de estos laboratorios obtiene exactamente n_{ij} resultados independientes de ensayo bajo condiciones de repetibilidad, para cada uno de los Q_j niveles (momentos experimentales).

La realización de las mediciones debe estar perfectamente organizada considerando las siguientes instrucciones:

- a) cualquier verificación preliminar del equipo debe realizarse tal como se especifica en el método normalizado;
- b) cada grupo de n_{ij} mediciones pertenecientes a un nivel, debe realizarse bajo condiciones de repetibilidad;
- c) cada grupo de n_{ij} ensayos bajo condiciones de repetibilidad debe realizarse de forma independiente, como si se tratara de n_{ij} ensayos sobre materiales diferentes;
- d) No es esencial que todos los Q_j niveles de n_{ij} mediciones se realicen en un corto intervalo de tiempo; pueden realizarse en diferentes fechas;
- e) Las mediciones de todos los Q_j niveles deben realizarse por un único y mismo operador y, además, las n_{ij} mediciones para un nivel dado deben realizarse utilizando el mismo equipo de medición.

2.2.2 Consideraciones preliminares

Intra-laboratorio. Verificaciones de calidad para evaluar el desempeño de los analistas del laboratorio de un ensayo.

s_w^2 . Es el valor estimado de la varianza intra-laboratorios.

Inter-laboratorio. Permite al laboratorio comparar sus resultados frente a los de otros laboratorios.

s_L^2 . Es el valor estimado de la varianza inter-laboratorio.

Nivel (Momento Experimental). Cada nivel representa una muestra distinta a analizar.

Celda. Se denomina celda del experimento de veracidad y precisión a cada combinación de un laboratorio y un nivel.

Datos redundantes. Un laboratorio puede realizar más de los n_{ij} ensayos oficialmente especificados de ser todos correctos se debe escoger el número planeado de resultados para el análisis.

Datos faltantes. Algunos de los resultados pueden no existir ya sea por pérdida de una muestra o por un error a la hora de realizar la medición en tales casos la celda o celdas completamente vacías pueden ser ignoradas mientras que las celdas parcialmente vacías pueden ser consideradas mediante un procedimiento computacional.

Datos anómalos. Son valores de los resultados originales del ensayo, o contenidos en las tablas obtenidas a partir de ellos, los cuales se desvían tanto de entradas comparables en la misma tabla, que se consideran como totalmente incompatibles con los otros datos.

Laboratorios con datos anómalos. Cuando ocurren varios ensayos anormales o inexplicables, en diferentes niveles, dentro del mismo laboratorio, entonces dicho laboratorio puede ser considerado con datos dudosos, por tener una varianza dentro del laboratorio demasiada alta, y/o por tener un error sistemático demasiado grande en el nivel de sus resultados de ensayo.

Resultado de ensayo balanceado, de nivel uniforme. El caso ideal es de P_i laboratorios, donde i toma valores $i=1,2,\dots,p$. Cada uno de estos laboratorios ensayando Q_j (donde j toma valores $j=1,2,\dots,q$) momentos experimentales, con n_{ij} réplicas en cada nivel, lo que da un total de pqn resultados de ensayo. Esta situación ideal no siempre se alcanza debido a resultados faltantes, a datos dudosos o anómalos.

Resultados originales del ensayo. Véase Tabla A, donde n_{ij} es en número de resultados de ensayo en la celda correspondiente al laboratorio i , al nivel j ; y_{ijk} es cualquiera de los resultados del ensayo ($k=1,2,\dots,n_{ij}$) para el laboratorio i al nivel j ; P_j es el número de laboratorios que informan al menos en resultado de ensayo para el nivel j (después de eliminar cualquier resultado identificado como dato anómalo o dudoso).

Celdas de valores medios (Tabla B). Estas se obtienen a partir de la Tabla A de la siguiente manera:

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$$

Medidas de dispersión de las celdas (Tabla C). Esta medida se obtiene a partir de la Tabla A y de la Tabla B de la forma siguiente:

Para el caso general, se usa la desviación estándar de las celdas:

$$s_w = s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij} - 1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}$$

o, de forma equivalente

$$s_w = s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij} - 1} \left[\sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk})^2 - \left[\frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk} \right]^2 \right]}$$

Si una celda ij contiene dos resultados de ensayo, la desviación estándar de la celda es:

$$s_w = s_{ij} = \frac{|y_{ij1} - y_{ij2}|}{\sqrt{2}}$$

Para valores n_{ij} menores a 2, debe insertarse un guión en la Tabla C.

Datos corregidos o rechazados. Como algunos de los datos pueden corregirse o rechazarse con base en las técnicas gráficas y numéricas para tratar datos dudosos o anómalos, los valores de y_{ijk} , n_{ij} , P_j son utilizados para la determinación final de precisión, la media puede ser diferente de los valores que hacen referencia a los resultados originales del ensayo, registrados en los Tablas A,B,C. De aquí que a la hora de expresar los valores finales de precisión, debe indicarse siempre si los datos han sido corregidos o descartados, y qué datos son estos.

Figura 9. Tablas recomendadas para la recopilación de datos.

Tabla A Recopilación de datos										
Laboratorio	Nivel									
	1	2	3	j	q-1	q
1										
2										
...										
i						y_{ij1}				
						:				
						y_{ijq}				
..						..				
..						..				
p-1										
p										

Tabla B Valores Medios										
Laboratorio	Nivel									
	1	2	3	j	q-1	q
1										
2										
3										
..						..				
..						..				
i						\bar{y}_{ij}				
..						..				
..						..				
p-1										
p										

Tabla C Desviación Estandar Intra-Celdas										
Laboratorio	Nivel									
	1	2	3	j	q-1	q
1										
2										
3										
..						..				
..						..				
i						s_{ij}				
..						..				
..						..				
p-1										
p										

2.2.3 Modelo Estimado

El modelo matemático estimado para el diseño experimental suponiendo que para cada nivel de los laboratorios se les asigna al azar las distintas unidades experimentales (muestras) y que estos lleven acabo el mismo método de ensayo es el siguiente:

$$y_{ijk} = \bar{y}_{ij} + B + e$$

siendo,

y_{ijk} el valor observado muestral

\bar{y}_{ij} la media general del material analizado;

B el componente de laboratorio del sesgo;

e el error aleatorio.

Este último se estima mediante s_r^2 o varianza de la repetitividad mientras que B origina a s_L^2 , o varianza inter-laboratorio.

Por definición el valor medio de B es cero, $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$

De estas ecuaciones se deduce que el componente de laboratorio del sesgo es un error sistemático para un laboratorio individual pero es aleatorio desde el punto de vista inter-laboratorio.

Un modelo de población se basa en los siguientes supuestos:

- Normalidad de la distribución de los errores del laboratorio
- Normalidad de la distribución de los errores de repetición
- Independencia entre el error de laboratorio y el error aleatorio

Si bien es indispensable que las hipótesis de normalidad sean verificadas por medio de pruebas de hipótesis apropiadas, para uso del procedimiento estadístico descrito en este trabajo se asume la normalidad de los datos observados, debido a que con base a la experiencia de este tipo de análisis se sabe que los datos tienen una distribución normal cuando la muestra es lo suficientemente grande.

2.2.4 Examen de los resultados para determinar su consistencia y la existencia de datos dudosos

A partir de los datos corregidos en un número específico de niveles, deben estimarse las desviaciones estándar de repetibilidad y reproducibilidad. Debe tomarse una decisión acerca de la presencia de determinados laboratorios o valores individuales que presenten inconsistencias con el resto de los laboratorios o valores, ya que ellos pueden hacer variar las estimaciones. Para ello, caben dos aproximaciones:

- a) técnica gráfica de consistencia;
- b) pruebas numéricas de datos dudosos

2.2.5 Técnica gráfica de consistencia

Se utilizan dos medidas denominadas estadísticos h y k de Mandel. Debe destacarse que además de describir la variabilidad del método de medición ayudan en la evaluación del laboratorio.

El estadístico h estudia la variabilidad de las medias obtenidas a cada nivel y el estadístico k compara las desviaciones típicas de los laboratorios

Estadístico h

Calcule el estadístico de consistencia inter-laboratorio h , para cada laboratorio, dividiendo la media de las celdas menos la media global entre la desviación estándar de la celda de valor medio (para determinado nivel).

A mayor valor absoluto de h ($|h|$), menor consistencia entre los resultados de un laboratorio particular respecto al resto de los laboratorios.

$$h_{ij} = \frac{\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j}{\sqrt{\frac{1}{(p_j - 1)} \sum_{i=1}^{p_j} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2}}$$

Grafique los valores h_{ij} para cada celda por orden del laboratorio, y agrupados separadamente por los diferentes niveles examinados por cada laboratorio.

Estadístico k

Calcule el estadístico de consistencia intra-laboratorio k:

$$k_{ij} = \frac{s_{ij}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{p_j} s_{ij}^2}{p_j}}} \quad \text{para cada laboratorio dentro de cada nivel}$$

Si $k=1$, la variabilidad de ese laboratorio es igual a la del resto. Si $k>1$ su variabilidad es mayor y si $k<1$ su variabilidad es menor. Altos valores de k representan variabilidad intra-laboratorio, valores muy pequeños de k pueden indicar escasa sensibilidad en las escalas de medición u otros problemas asociados a las mediciones.

Grafique los valores k_{ij} para cada celda por orden del laboratorio, y agrupados separadamente por los diferentes niveles examinados por cada laboratorio.

El examen de los gráficos h y k pueden revelar que ciertos laboratorios específicos exhiben patrones de resultados marcadamente diferentes del resto de los laboratorios en el estudio. Se indica por variaciones consistentemente más altas o más bajas, si esto ocurre, se debe identificar la causa de su comportamiento discrepante.

En función de los hallazgos realizados se puede:

- a) retener por el momento, los datos aportados por el laboratorio;
- b) pedir al laboratorio que repita las mediciones;
- c) eliminar del estudio los datos del laboratorio.

Pueden aparecer diversos tipos de gráficos h: todos los laboratorios pueden presentar tanto valores positivos como negativos h en diferentes niveles del experimento. Algunos laboratorios pueden tener tendencia a presentar o todos los valores h positivos o todos negativos, y el número de laboratorios con valores negativos h es aproximadamente igual al del laboratorio con valores positivos. Ninguno de estos casos es extraño o requiere investigación, a pesar de que el segundo puede sugerir que existe una fuente común de sesgo de los laboratorios. Por otro lado, si todos los valores h de un laboratorio son de un determinado signo, y todos los valores h del resto de los laboratorios son del signo contrario, debe hacerse una investigación. De la misma forma debe establecerse una causa en el caso en que los valores h para un laboratorio son extremos y parecen depender del nivel de forma sistemática. En el gráfico h se trazan líneas que corresponden a los indicadores dados en las Tablas 1 y 2. Estas líneas sirven como guías cuando se examina el comportamiento de los datos.

Si uno de los laboratorios aparece en el gráfico k con muchos valores grandes, debe investigarse la causa, ello indica que posee una repetibilidad más pobre que el resto de los laboratorios. Un laboratorio puede presentar valores consistentemente pequeños de k debido a factores como el redondeo excesivo de sus datos o una escala de medida de baja sensibilidad. En el gráfico k se trazan líneas que corresponden a los indicadores dados en

las Tablas 1 y 2. Estas líneas sirven como guías cuando se examina el comportamiento de los datos.

Cuando un gráfico de valores h o k agrupados por laboratorios sugiere que un laboratorio posee varios valores h o k cercanos a la línea de valor crítico, debe estudiarse el correspondiente gráfico agrupado por niveles. A menudo un valor que parece excesivo en un gráfico agrupado por laboratorios resulta ser razonablemente consistente con los de otros laboratorios para el mismo nivel. Si tal valor muestra discrepancia con los valores de los otros laboratorios, entonces debe investigarse la causa.

2.2.6 Técnicas numéricas para datos anómalos

Procedimiento sugerido para tratar datos anómalos o dudosos.

- a) Aplicar la prueba de Cochran y la prueba de Grubbs,
- b) enseguida se debe investigar si los resultados dudosos o anómalos pueden ser explicados mediante algún error técnico, por ejemplo:
 - un descuido al realizar la medición;
 - un error de cálculo;
 - un error de transcribir los resultados del ensayo; o
 - análisis de la muestra equivocado.

Cuando un error sea de cálculo o de transcripción, el resultado sospechoso debe reemplazarse por el valor correcto; cuando el error sea por analizar una muestra equivocada, el resultado debe situarse en la celda correcta. Después de haber realizado tal corrección, debe repetirse de nuevo el examen de los resultados anómalos y dudosos. Si la explicación del error técnico es tal que resulta imposible reemplazar el resultado sospechoso, entonces debe descartársele por ser un valor genuinamente anómalo, por lo tanto este valor no pertenece al experimento.

- a) Cuando algunos de los valores anómalos y/o dudosos permanecen sin explicación o sin haber sido rechazados por pertenecer a un laboratorio anómalo, los resultados dudosos se mantienen como valores correctos y los estadísticamente anómalos se descartan, a menos que por alguna razón se decida mantenerlos;
- b) cuando los datos de una celda hayan sido eliminados de la Tabla B, con base en los resultados del procedimiento anterior, los datos correspondientes deben ser eliminados, también de la Tabla C.

Las pruebas que se emplearán con la finalidad de detectar datos dudosos o anómalos son de dos tipos. La prueba de Cochran, la cual se refiere a la variabilidad intra-laboratorios y debe ser aplicada primero, y después tomarse la acción necesaria, con repetición de los ensayos si es necesario. La otra, prueba de Grubbs es básicamente un ensayo de la variabilidad inter-laboratorios, y puede ser también utilizada (si $n > 2$) en los casos en que la prueba de Cochran haya despertado sospechas acerca de si la alta variación intra-laboratorios es atribuible a únicamente uno de los resultados del ensayo en la celda.

2.2.7 Prueba de Cochran

La experiencia nos muestra que no siempre en los ensayos inter-laboratorios, existen solamente pequeñas diferencias entre las varianzas intra-laboratorio, por lo tanto se ha incluido la prueba de Cochran para verificar la validez de dicha suposición.

Dado un conjunto p de desviaciones estándar S_i , todas a partir del mismo número (n) de resultados replicados, el estadístico de prueba de Cochran C , se define como:

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

donde s_{\max} es la desviación estándar mayor dentro del conjunto.

Criterios para la Prueba de Cochran:

- a) Si el estadístico de prueba es menor o igual al nivel de significancia del 5%, el elemento verificado se toma como satisfactorio;
- b) si el estadístico de prueba es mayor al nivel de significancia del 5% y menor o igual al nivel de significancia del 1%, el elemento verificado es dudoso, y se indica por medio de un solo asterisco;
- c) si el estadístico de prueba es mayor al nivel de significancia del 1%, el elemento se denomina estadísticamente anómalo y se indica por medio de un doble asterisco.

Los valores críticos para la prueba de Cochran se dan en la Tabla 3, esta prueba debe aplicarse a la Tabla C, de manera separada para cada nivel.

El criterio de Cochran se aplica estrictamente cuando todas las desviaciones estándar se calculan a partir del mismo número (n) de resultados de ensayos obtenidos bajo condiciones de repetibilidad. En la práctica, este número puede variar debido a datos faltantes o descartados, no obstante, que en un ensayo bien organizado las variaciones por celda en el número de resultados de ensayo serán ilimitadas y pueden ser ignoradas, y por tanto, el criterio de Cochran se aplica considerando que n es el número de resultados de ensayo que ocurren en la mayoría de las celdas.

El criterio de Cochran verifica únicamente el valor más grande de un conjunto de desviaciones estándar, siendo por ello una prueba unilateral de valores anómalos. La heterogeneidad de varianzas puede, por supuesto, manifestarse también en el hecho de que algunas de las desviaciones estándar tengan valor comparativamente demasiado bajos. No obstante, las desviaciones estándar de valor pequeño pueden ser fuertemente influenciadas por el grado de redondeo de los datos originales, y por tal razón, no son de mucha confianza. Además, no parece razonable rechazar los datos de un laboratorio por el hecho de que sus resultados presenten mayor veracidad y precisión que los de otros laboratorios. De aquí que el criterio de Cochran se considere adecuado.

Un examen crítico de la Tabla C puede revelar a veces que las desviaciones estándar de un laboratorio en particular son menores, en todos o en la mayoría de los niveles, que las de los otros laboratorios. Esto puede indicar que el laboratorio trabaja con una desviación estándar de repetibilidad inferior a la de los otros laboratorios, lo cual a su vez puede deberse a una mejor técnica y equipamiento, o bien, a una aplicación modificada o incorrecta del método normalizado. Si esto ocurre, debe informarse al grupo de expertos, el cual debe decidir si tal hecho requiere de una investigación más detallada.

Si la desviación estándar más grande es catalogada como anómala, debe entonces omitirse dicho valor y repetir la prueba de Cochran con los valores restantes. Este proceso puede repetirse pero puede conducir a excesivos rechazos cuando, como a veces ocurre, la hipótesis de normalidad subyacente no se satisface suficientemente. Si dos o tres laboratorios dan resultados con desviaciones estándar elevadas, y particularmente si esto ocurre en solamente uno de los niveles, las conclusiones de la prueba de Cochran deben ser examinadas cuidadosamente.

Por otro lado, si en diferentes niveles de un laboratorio se encuentran varios valores dudosos o estadísticamente anómalos, puede tenerse una indicación de que la varianza intra-laboratorios es excepcionalmente alta, y de que el conjunto total de datos de dicho laboratorio debe rechazarse.

2.2.8 Prueba de Grubbs

Observación de un único dato alejado de la media

Dado un conjunto de datos x_i en donde $i = 1, 2, \dots, p$, arreglados en orden ascendente, para determinar si la observación de mayor valor es un dato anómalo utilizando la prueba de Grubbs, se calcula la estadística de Grubbs G_p .

$$G_p = \frac{(x_p - \bar{x})}{s}$$

donde:

x_p = dato a examinar

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

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

Para comprobar la importancia de la observación más pequeña, se calcula el estadístico de prueba:

$$G_1 = \frac{(\bar{x} - x_1)}{s}$$

Criterios para la prueba de Grubbs:

- a) Si el estadístico de prueba es menor o igual al nivel de significancia del 5%, el elemento verificado se toma como satisfactorio;
- b) si el estadístico de prueba es mayor al nivel de significancia del 5% y menor o igual al nivel de significancia del 1%, el elemento verificado es dudoso, y se indica por medio de un solo asterisco;
- c) si el estadístico de prueba es mayor al nivel de significancia del 1%, el elemento se denomina estadísticamente anómalo y se indica por medio de un doble asterisco.

Deteción de dos observaciones anómalas

Para establecer si las dos observaciones de mayor valor son anómalas, se calcula el estadístico G de Grubbs:

$$G = \frac{s_{p-1,p}^2}{s_0^2}$$

donde:

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2$$
$$s_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2$$
$$\bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^{p-2} x_i$$

Alternativamente, para verificar las dos observaciones de menor valor, calcúlese la prueba estadística G de Grubbs:

$$G = \frac{s_{1,2}^2}{s_0^2}$$

donde:

$$s_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2$$
$$\bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2} \sum_{i=3}^p x_i$$

Los valores críticos para la prueba de Grubbs se presentan en la Tabla 4.

Aplicaciones de la Prueba de Grubbs

La prueba de Grubbs puede aplicarse a:

- a) las celdas de valores medios (Tabla B) para un nivel dado j , en donde:

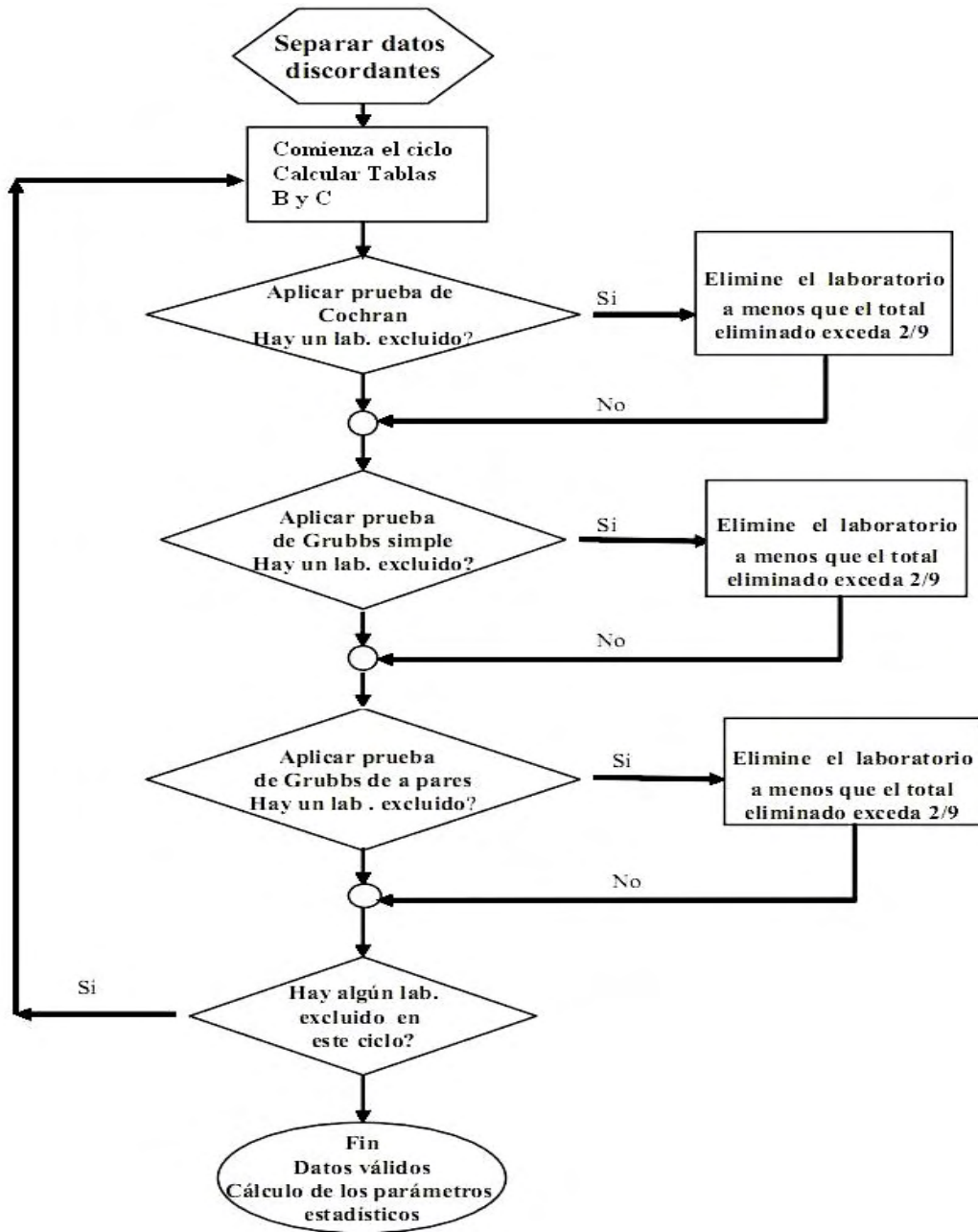
$$x_i = \bar{y}_{ij}$$

$$p = p_j \quad \text{donde } j \text{ es fijo}$$

Tomando los datos de un nivel definido, se aplica la prueba de Grubbs para una observación alejada de la media única a las celdas de valores medios, tal como se describe para un único dato alejado de la media. Si una de las celdas de valores medios resulta de valor alejado de la media de acuerdo con esta prueba, debe ser excluida, y se repite la prueba en la celda de valores medios del otro extremo (esto es, si el mayor valor resulta alejado de la media, se analiza el menor valor, una vez excluido el mayor); la prueba de Grubbs descrita para dos observaciones alejadas de la media no debe ser aplicada en este caso. Si la prueba de Grubbs no demuestra que determinada celda de valores medios contenga un valor anómalo, debe aplicarse la prueba doble de Grubbs.

- b) Un resultado único dentro de una celda, en donde la prueba de Cochran ya ha mostrado que la celda de desviación estándar es sospechosa.

Figura 10. DIAGRAMA DE TRATAMIENTO ESTADÍSTICO



2.3 Cálculo de la media general y de la varianzas

Datos básicos.

Los datos básicos necesarios para los cálculos se presentan en las tres Tablas mostradas anteriormente:

- Tabla A contiene los resultados originales del ensayo;
- Tabla B contiene las celdas de valores medios;
- Tabla C contiene las medidas de dispersión intra-celdas.

Celdas no vacías

El número de celdas no vacías a utilizar en los cálculos, para un nivel específico, será siempre el mismo en las Tablas B y C. Puede existir una excepción si, debido a la existencia de datos faltantes, una celda de la Tabla A contiene únicamente un resultado de ensayo, lo que daría lugar a una celda vacía en la Tabla C pero no en la Tabla B, en tal caso es posible:

- a) descartar el resultado del ensayo aislado, lo que conduciría a obtener celdas vacías en la Tablas B y C, o;
- b) si lo anterior se considera como una pérdida indeseable de información, se inserta un guión en la Tabla C.

El número de celdas no vacías puede ser diferente para diferentes niveles, de ahí el porqué del índice j en P_j .

No existe ningún motivo para que las muestras tengan el mismo tamaño, que es importante no confundir la media global con la media de las medias. Sólo son lo mismo en caso de que las muestras tengan el mismo tamaño.

Cálculo de la media global para el nivel j

$$y_j = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}}$$

Cálculo de la varianza de repetibilidad para el nivel j

$$s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)} = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}$$

Cálculo de la varianza inter-laboratorios para el nivel j

$$s_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 - s_{rj}^2}{n_j}$$

donde:

$$s_{dj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2}{p - 1}$$
$$= \frac{1}{p - 1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

Cálculo de la varianza de reproducibilidad para el nivel j

$$s_{Rj}^2 = s_{rj}^2 + s_{Lj}^2$$

Los cálculos anteriores se deben realizar para cada uno de los niveles.

2.4 Tabla ANOVA

2.4.1 Teoría del análisis de varianza

La abreviatura ANOVA proviene del inglés Analysis of Variance (análisis de varianza) la teoría y metodología del análisis de la varianza fueron desarrolladas e introducidas por R.A. Fisher durante los primeros años de la segunda década del siglo XX.

El número de análisis de varianza que se utiliza en ANOVA proviene del hecho de que, a pesar de que comparamos medias, el estadístico de contraste que utiliza se basa en el cociente de dos estimadores de la varianza.

El análisis de varianza (ANOVA) de un conjunto de muestras consiste en contrastar la hipótesis nula “todas las medias poblacionales de las que provienen las muestras son iguales” contra la hipótesis alternativa “no todas las medias son iguales” con un nivel de significancia α .

Todas las medidas de la reproducibilidad conducen a modelos de varianza con un componente intra-laboratorio y uno inter-laboratorio.

Se utilizará la técnica ANOVA (Fig.12) para estudiar la generalización en caso de que se tenga más de dos laboratorios y con la finalidad de facilitar y entender los cálculos de precisión.

Las ventajas de la técnica ANOVA:

- Es posible manejar cualquier arreglo o estructura experimental,
- Es posible estimar las varianzas más exactamente,
- Se obtiene mayor información de los datos experimentales,
- Permite conocer la interacción entre la repetibilidad y la reproducibilidad.
- El cálculo se realiza fácilmente mediante el uso de herramientas de análisis de datos.

La variabilidad, esto es la diferencia entre los valores observados y_{ijk} y la media global \bar{y}_j se debe a dos factores:

$$(y_{ijk} - \bar{y}_j) = (y_{ijk} - \bar{y}_{ij}) + (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)$$

- 1) Variabilidad dentro de cada muestra ($y_{ijk} - \bar{y}_{ij}$): diferencia entre la observación y_{ijk} y la media de la muestra \bar{y}_{ij} .
- 2) Variabilidad entre las muestras ($\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j$): diferencia entre la media de la muestra \bar{y}_{ij} y la media global \bar{y}_j .

Si existe mucha variabilidad entre las muestras, se puede pensar que este hecho se debe a que se trata de muestras extraídas de poblaciones diferentes o simplemente al origen aleatorio de las muestras.

A continuación se verá cómo se pueden separar estos dos efectos provocados por la variabilidad dentro de cada muestra y por la variabilidad entre las muestras.

Si se suma el cuadrado de la última expresión, todas las observaciones mediante una doble sumatoria, una para cada laboratorio y otra para las mediciones de cada laboratorio, se tiene que:

$$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_j)^2 = \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2 + \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 + 2 \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})(\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)$$

donde:

$$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})(\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j) = \sum_{i=1}^p (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j) \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij}) = 0$$

Ya que:

$$\sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij}) = n_{ij} \bar{y}_{ij} - n_{ij} \bar{y}_{ij} = 0$$

Por lo tanto la variabilidad de la de la media global se puede descomponer en dos partes:

$$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_j)^2 = \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2 + \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2$$

Consideremos cada uno de estos sumandos como:

$$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_j)^2 = SCT$$

$$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2 = SCD$$

$$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 = SCE$$

donde:

Suma de Cuadrados Totales (SCT) = Suma de Cuadrados dentro de las Muestras (SCD) + Suma de Cuadrados entre Muestras (SCE)

- **La Suma de Cuadrados Totales (SCT) nos informa de la variabilidad alrededor de la Media global.**
- **Suma de Cuadrados dentro de las Muestras (SCD) es una medida de la variación dentro de las muestras.**
- **Suma de Cuadrados entre Muestras (SCE) es una medida de la variación entre las muestra; la calculamos a partir de la diferencia entre las medias de las**

muestras y la media total. Si las medias son muy diferentes entonces esta cantidad es grande.

Si dividimos **SCD** y **SCE** entre $\sum_{i=1}^p n_{ij} - p$ y $p-1$, respectivamente, se obtienen los estadísticos siguientes:

Media de Cuadrados dentro de Grupos (MCD)

$$MCD = s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij} - p}$$

$$MCD = s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1) \frac{\sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}{n_{ij} - 1}}{\sum_{i=1}^p n_{ij} - p}$$

$$s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}$$

Media de Cuadrados entre Grupos (MCE)

$$MCE = s_{dj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2}{p-1}$$

$$s_{dj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2}{p-1}$$

Figura 12. Tabla ANOVA

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Entre grupos	$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 = SCE$	$p - 1$	$MCE = s_{dj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2}{p - 1}$
Dentro de los grupos	$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2 = SCD$	$\sum_{i=1}^p n_{ij} - p$	$MCD = s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij} - p}$
Total	$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_j)^2 = SCT$	$\sum_{i=1}^p n_{ij} - 1$	

La varianza inter-laboratorio es la diferencia de la media de cuadrados entre grupos menos la media de cuadrados dentro de grupos, es decir, las variaciones que hay entre los grupos menos las variaciones dentro de los grupos, al llevar a cabo el tratamiento de los datos (N) para determinar valores anómalos o dudosos no siempre llegarán todos los laboratorios con el mismo número de resultados con el que iniciaron, es por eso que se debe considerar un factor de corrección para el número de muestras (\bar{n}).

$$s_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 - s_{rj}^2}{\bar{n}_j}$$

$$= \frac{1}{p - 1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

También se considera a S_L como la desviación típica para la reproducibilidad sin error de repetibilidad

$$s_{Lj}^2 = s_{Rj}^2 - s_{rj}^2$$

2.5 Valores satisfactorios para el estudio r & R

Al analizar la información que arroja el estudio de r&R es posible evaluar las causas que originan la variación del sistema o del instrumento.

Por ejemplo, si la repetibilidad es grande comparada con la reproducibilidad las razones podrían ser:

- El instrumento necesita mantenimiento,
- El equipo requiere ser rediseñado para ser más rígido,
- El montaje o ubicación donde se efectúan las mediciones necesita ser mejorado,
- Existe una variabilidad excesiva entre las partes.

Si la reproducibilidad es grande comparada con la repetibilidad, entonces las causas podrían ser:

- El operador o metrólogo necesita mejor entrenamiento en cómo utilizar y como leer el instrumento,
- La indicación del instrumento no es clara,
- No se han mantenido condiciones de reproducibilidad (ambientales, montaje, fluidos, etc.),
- El instrumento de medición presenta deriva (inclinación hacia una lectura más alta o más baja durante un periodo de tiempo).

CAPITULO 3. ESTIMACIÓN DE VALORES EXTREMOS DE PRECISION PARA LA PRUEBA DE TEMPERATURA DE CONGELACIÓN Y TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN PARA TURBOSINA.

En este capítulo se aplica un método estadístico para solventar la calidad estándar del combustible de aviación comercial denominado turbosina. Poniendo en práctica la valuación de dos de las pruebas destinadas al control de calidad de combustibles de aviación.

3.1 Metodología experimental

Un estudio de precisión requiere la repetición del análisis sobre la misma muestra considerando desde la preparación de ésta por el analista hasta la lectura instrumental con la finalidad de demostrar la eficiencia del método. Esto se logra abarcando el estudio R & r, el cual se desarrolla para dos de las pruebas destinadas al control de calidad del combustible de aviación se trata de la prueba de Temperatura de Congelación Método ASTM D 5972 05 y la prueba de Temperatura de Inflamación Método ASTM D 56 05 con base en valores obtenidos de ocho laboratorios de control de calidad para muestras de turbosina del mismo lote en este caso el n° 153, los cuales son notificados.

3.2 Temperatura de Congelación Método ASTM D 5972 05

Objetivo. El objetivo de la prueba es determinar la temperatura por debajo de la cual se forman cristales sólidos de hidrocarburos en combustibles para turbinas de aviación.

Método de ensayo. Método de ensayo estándar para punto de congelación de combustibles de aviación (método automático de transmisión de fase) Método ASTM D 5972 05.

Temperatura de congelación de combustibles de aviación. La temperatura del combustible a la que los cristales de hidrocarburo sólido, formados al enfriar, desaparecen cuando se incrementa la temperatura del combustible en las condiciones específicas del ensayo.

Método automático de transición de fase. En este método de ensayo, los procedimientos consistentes en enfriar automáticamente un espécimen líquido de combustible de aviación hasta que aparecen cristales de hidrocarburo sólido, para después calentarlo de forma regular y registrar la temperatura a la que los cristales de hidrocarburo sólido se disuelven de nuevo totalmente en la fase líquida.

Dispositivo de Peltier. Dispositivo termoeléctrico de estado sólido construido con materiales semiconductores disímiles, configurado de modo que transfiera calor hacia y desde un espécimen de muestra de acuerdo con el sentido de la corriente eléctrica que se aplica al dispositivo.

Mensurando. Determinar la temperatura de congelación de un combustible de aviación mediante un equipo automático con una cámara de ensayo controlada por microprocesador, capaz de enfriar y calentar el espécimen de ensayo, de observar ópticamente la aparición y desaparición de cristales de hidrocarburo sólido y de registrar la temperatura del espécimen desde -80 hasta +20°C a una resolución de 0,1°C y con una exactitud de 0,1°C de acuerdo a lo establecido por el método ASTM D 5972.

Materiales de referencia. Los materiales de referencia utilizados para la prueba de temperatura de congelación son los siguientes: Fluido de verificación de calibración del equipo Phase Technology PTJF0411 con temperatura de congelación de -43,8 °C.

Muestras. Muestras de turbosina.

Equipos.

	Equipo	Especificaciones
1	Equipo automático marca Phase Technology. Figura 1	Método ASTM D-5972-02
2	Medio de enfriamiento (etilenglicol).	Método ASTM D-5972-02
3	Gas de purga.	Método ASTM D-5972-02
4	Pipeta de 0,15 mL con punta y pistón desechable.	$\pm 0,01\text{mL}$.
5	Hisopos de algodón.	Método ASTM D-5972-02



Figura 1. Equipo automático para método ASTM D 5972 05

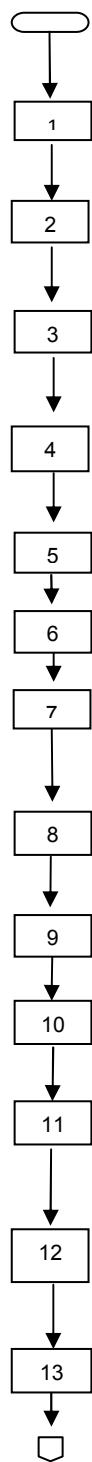
Verificación del equipo de prueba. Verifique el equipo de prueba de la siguiente manera:

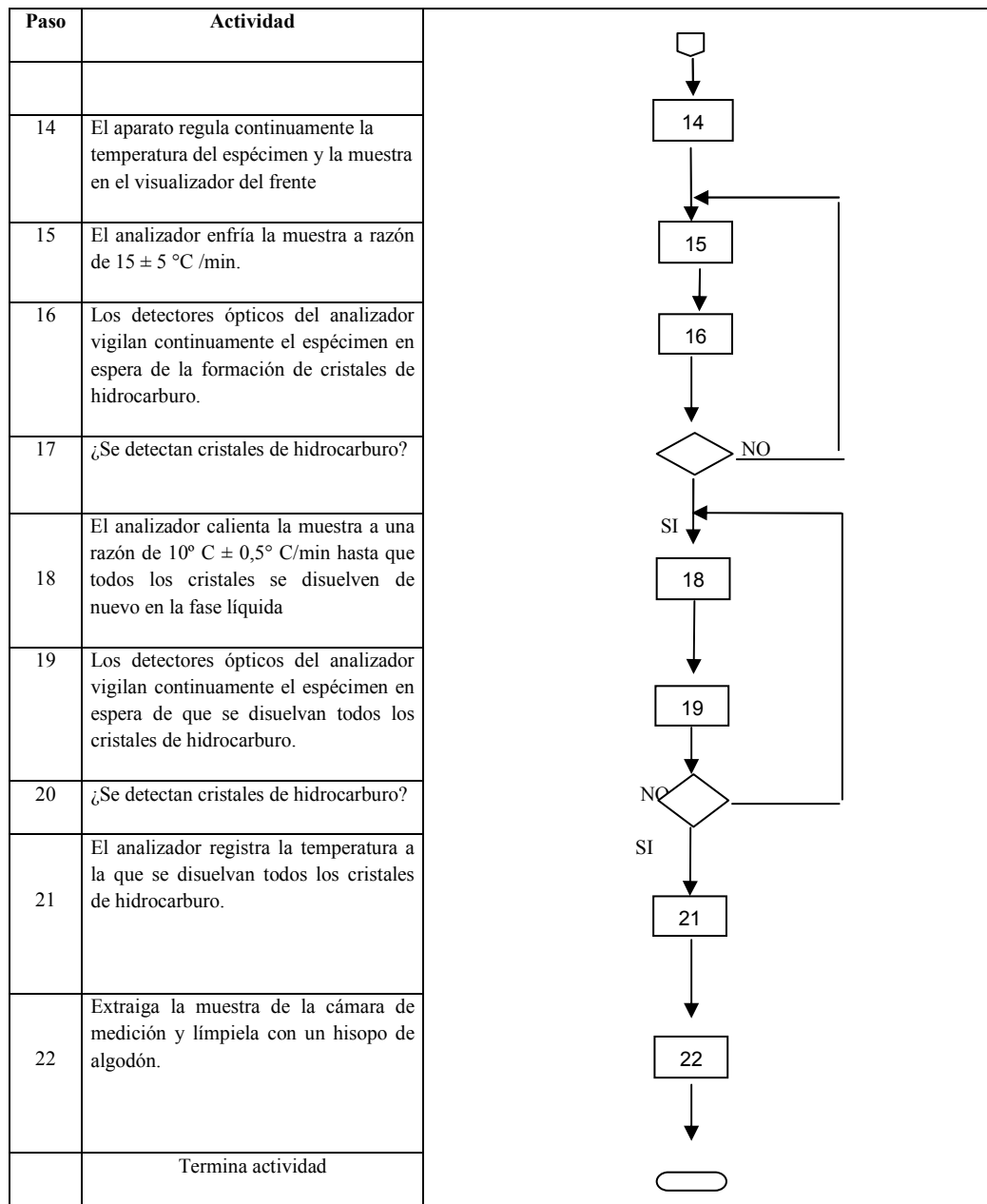
	Proceda de la siguiente manera ...
1	Seleccione un material de referencia (MR)
2	Realice la prueba con: <ul style="list-style-type: none">• El MR como muestra ó• Una muestra de turbosina que se utilice como material de referencia interno.
3	Registre la lectura obtenida.

Criterio de aceptación del equipo de prueba. Diferencia de lectura con respecto al MR < de $0,54^{\circ}\text{C}$

Realización de la prueba.

Paso	Actividad
	Inicia actividad
1	Ponga a funcionar el medio de enfriamiento.
2	Verifique que la temperatura del sistema de enfriamiento sea de 5 °C.
3	Ponga a funcionar el aire seco o el gas de purga
4	Verifique que el gas de purga este bien regulado y a la presión de 2,14 kg/cm ² .
5	Ponga a funcionar el analizador.
6	Limpie la cámara de ensayo con un hisopo de algodón.
7	Enjuague la cámara de ensayo depositando 0,15 ± 0,01mL de muestra en él con una pipeta.
8	Limpie la cámara de ensayo con un hisopo hasta el punto en que no haya ninguna gota visible de la muestra en él.
9	Mídase con cuidado 0,15 ± 0,01mL del espécimen con la pipeta de muestreo.
10	Deposite con cuidado la muestra de 0,15 ± 0,01mL en la cámara de ensayo.
11	Cierre y asegure la tapa de la cámara de ensayo.
12	Ponga a funcionar el analizador de acuerdo a las instrucciones del fabricante.
13	El analizador inicia el control de: <ul style="list-style-type: none"> • Del líquido de enfriamiento • Del gas de purga. • La temperatura de la muestra.





Cálculos. No se realiza ningún cálculo el equipo reporta la temperatura de congelación de la muestra.

Precisión del método. La diferencia entre dos resultados obtenidos en condiciones de *repetibilidad* excedería de **0,69 °C**, a la larga y en la aplicación normal y correcta del método de ensayo, sólo en un caso en 20. Por otro lado la diferencia entre dos resultados obtenidos bajo condiciones de *reproducibilidad*, excedería de **1.30 °C**, a la larga y en la aplicación normal del método de ensayo, sólo en un caso en veinte.

Significado y uso de la prueba. El punto de congelación del combustible de aviación es la temperatura más baja a la cual el combustible se conserva libre de cristales de hidrocarburo sólido. Estos cristales pueden restringir el flujo de combustible a través del sistema de combustible del avión. Normalmente, la temperatura del combustible en el tanque del avión disminuya durante el vuelo, de acuerdo con la velocidad del avión, su altitud y la duración del vuelo.

3.3 Estudio r&R para la prueba de Temperatura de Congelación

El objetivo es estimar la variación en las 40 mediciones obtenidas por ocho laboratorios de calidad (5 mediciones por cada laboratorio a el lote de turbosina identificado por el n° 153 bajo la prueba Temperatura de Congelación Método ASTM D 5972 05.

Se llevará a cabo el estudio r&R para conocer los límites de estas variaciones.

RECOPIACIÓN DE DATOS $n_{ij}=5$	
Laboratorio (i)	Nivel (j)
1	1
	-47.7
	-47.9
	-47.9
	-47.5
2	-47.8
	-47.7
	-47.9
	-47.8
	-47.4
3	-47.6
	-47.9
	-47.6
	-47.6
	-47.5
4	-47.8
	-47.7
	-47.9
	-47.7
	-47.6
5	-47.6
	-47.9
	-47.9
	-47.9
	-47.3
6	-47.6
	-47.6
	-47.7
	-47.8
	-47.8
7	-47.5
	-47.7
	-47.7
	-47.8
	-47.3
8	-48.0
	-48.0
	-47.9
	-48.0
	-47.9

Para el nivel $j=1$

$P_1 = 8$, es decir ocho laboratorios con un sólo momento experimental.

Nota: Se usará en este caso $P_1=p$

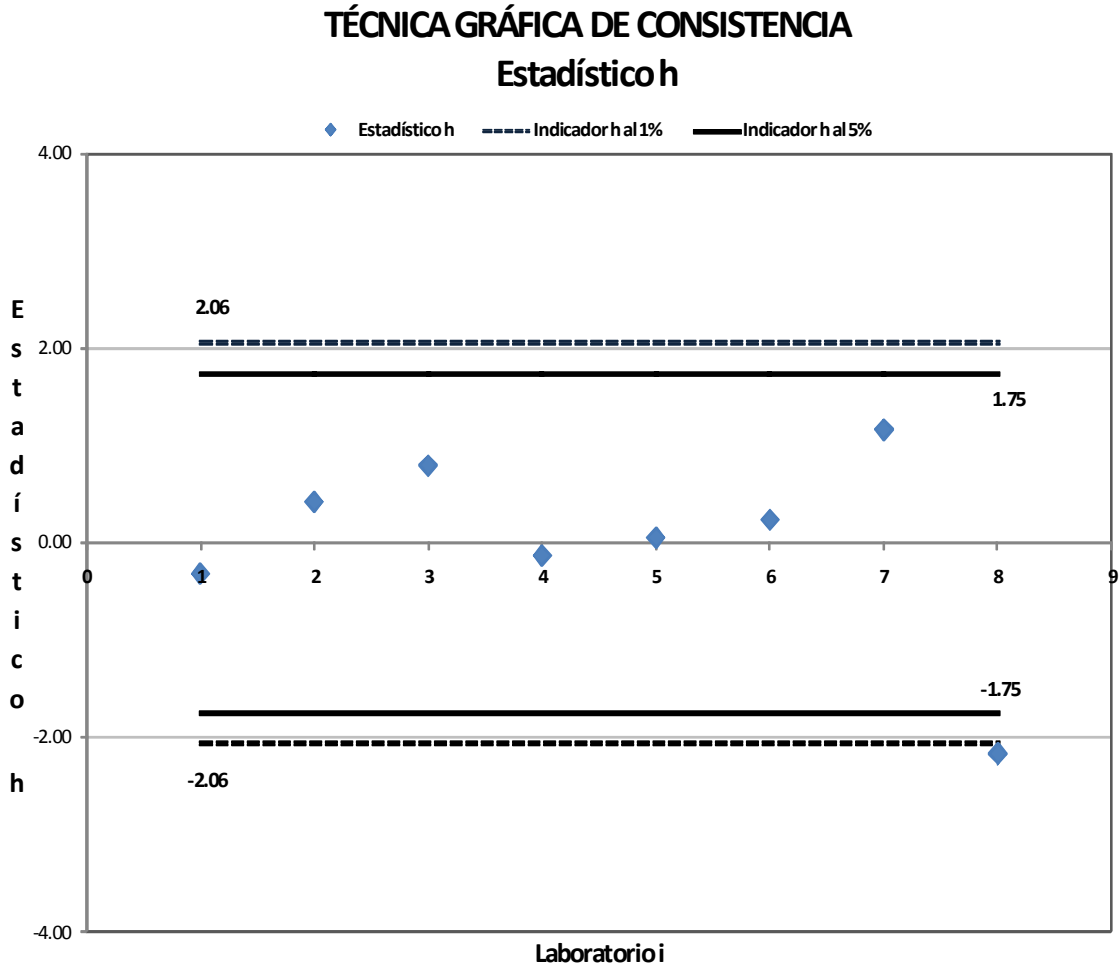
VALORES MEDIOS DE LOS DATOS ORIGINALES					
Laboratorio (i)	Nivel (j)				
	1				
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}n_{ij}$	\bar{y}_{ij}^2	$\bar{y}_{ij}^2n_{ij}$
1	-47.760	5	-238.8	2281.018	11405.088
2	-47.680	5	-238.4	2273.382	11366.912
3	-47.640	5	-238.2	2269.570	11347.848
4	-47.740	5	-238.7	2279.108	11395.538
5	-47.720	5	-238.6	2277.198	11385.992
6	-47.700	5	-238.5	2275.290	11376.450
7	-47.600	5	-238.0	2265.760	11328.800
8	-47.960	5	-239.8	2300.162	11500.808

DESVIACIÓN ESTANDAR INTRA-CELDAS					
Laboratorio (i)	Nivel (j)				
	1				
	s_{ij}	s_{ij}^2	n_{ij}	$(n_i-1)s_i^2$	n_{ij}^2
1	0.167	0.028	5	0.112	25
2	0.192	0.037	5	0.148	25
3	0.152	0.023	5	0.092	25
4	0.114	0.013	5	0.052	25
5	0.268	0.072	5	0.288	25
6	0.100	0.010	5	0.040	25
7	0.200	0.040	5	0.160	25
8	0.055	0.003	5	0.012	25

Técnica gráfica de consistencia

Estadístico h

Recuerde que este estadístico proporciona información acerca de la variabilidad de las medias por cada laboratorio.

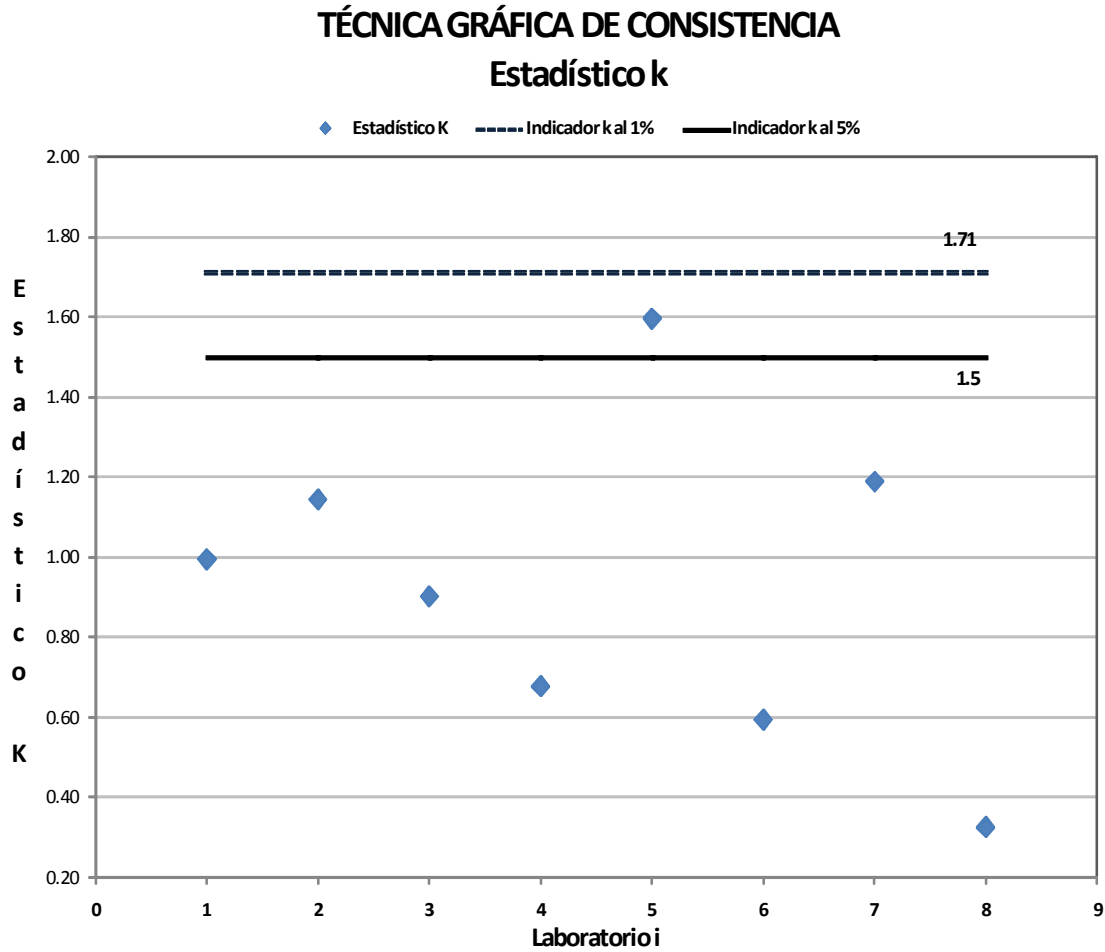


Laboratorio (i)	Nivel (j)
	1
	h_{i1}
1	-0.323
2	0.415
3	0.784
4	-0.138
5	0.046
6	0.231
7	1.154
8	-2.169

El gráfico h muestra que el laboratorio 8 obtuvo un resultado mucho mayor que el de los otros laboratorios y no solo eso, también rebasa las especificaciones, esto quiere decir que se debe prestar atención a tal resultado y de ser posible encontrar una explicación.

Estadístico k

Este estadístico ayuda a compara gráficamente las desviaciones de los laboratorio.



Laboratorio (i)	Nivel (j)
	1
	k_{ij}
1	0.996
2	1.144
3	0.902
4	0.678
5	1.596
6	0.595
7	1.190
8	0.326

Este gráfico indica que hay una variabilidad evidente por parte del laboratorio 5, no debe preocupar ni precipitar a excluirlo, es conveniente esperar los resultados de las técnicas numéricas

Técnicas numéricas para datos anómalos

Prueba de Cochran

La cual verifica si existen pequeñas diferencias entre las varianzas intra-laboratorio.

Estadístico de prueba

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} = \frac{0.072}{0.226}$$

$$C = 0.318584071$$

Donde s_{\max} es la desviación estándar mayor dentro del conjunto y en este caso corresponde al laboratorio 5.

y donde

$$\sum_{i=1}^p s_i^2 = 0.226$$

Valores críticos para la prueba de Cochran obtenidos de tablas

p	n=5	
	1%	5%
8	0.463	0.391

Por lo tanto el valor obtenido C es considerado como satisfactorio, esto es que las variaciones de los resultados pueden ser ignoradas por ser el estadístico de prueba menor al nivel de significancia del 5% mostrado en tablas al igual se puede concluir la no existencia de datos dudosos o estadísticamente anómalos.

En otras palabras no se observa diferencias importantes en ninguna varianza como para ponerlo en observación. Si esto ocurriera, se debe contactar con el laboratorio para determinar la causa del comportamiento discrepante, quedaría eliminado y se procedería con una segunda evaluación, realizando los mismos pasos pero sólo con los laboratorios restantes. Por lo tanto es desechada la duda surgida por el estadístico k .

Prueba de Grubbs

Se determinará si la observación de mayor valor es un dato anómalo.

$$G_p = \frac{(x_p - \bar{x})}{s} = 0.6807371$$

donde

$$x_p = -47.600 \quad \text{valor a examinar}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i = -47.725$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2} = 0.18362448$$

Valores críticos para la prueba de Grubbs obtenidos de tablas

p	n=5	
	1%	5%
8	2,274	2,126

Por lo tanto el valor examinado en este caso no es considerado un dato anómalo, ya que el estadístico de prueba es menor al nivel de significancia del 5%.

Ahora se determinará si la observación de menor valor es un dato anómalo.

$$G_1 = \frac{(\bar{x} - x_1)}{s} = 1.2797858$$

donde:

$$x_1 = -47.960$$

$$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i = -47.725$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2} = 0.18362448$$

Valores críticos para la prueba de Grubbs obtenidos de tablas

p	n=5	
	1%	5%
8	2,274	2,126

Por lo tanto el valor examinado en este caso no es considerado un dato anómalo, ya que el estadístico de prueba es menor al nivel de significancia del 5% de su valor crítico.

El estadístico h puso en duda el valor medio del laboratorio 8, como se puede ver en esta prueba, es este mismo laboratorio el que arroja el valor medio más pequeño, y queda demostrado que no es considerado un dato anómalo.

Una vez que sea descartada la existencia de datos anómalos o dudosos (en este caso no fue descartado ningún laboratorio y ninguna de sus respectivas mediciones) se procede a realizar el siguiente análisis.

$$\sum_{i=1}^p (n_{i1} - 1) s_{i1}^2 = 0.904$$

$$\sum_{i=1}^p (n_{i1} - 1) = 32$$

$$s_{r1}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{i1} - 1) s_{i1}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{i1} - 1)} = \frac{0.904}{32}$$

$$s_{r1}^2 = 0.02825$$

Por otra parte

$$y_1 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_i} y_{ik}}{\sum_{i=1}^p n_{i1}} = \frac{\sum_{i=1}^p n_{i1} \bar{y}_{i1}}{\sum_{i=1}^p n_{i1}} = -47.725$$

$$\sum_{i=1}^{p_j} n_{i1} (\bar{y}_{i1} - \bar{y}_1)^2 = 0.411$$

$$s_{d1}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p n_{i1} (\bar{y}_{i1} - \bar{y}_1)^2}{p-1} = 0.05871429$$

$$= \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{i1} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{i1}^2}{\sum_{i=1}^p n_{i1}} \right] = \frac{1}{7} [35]$$

$$= n_{i1} = 5$$

$$s_{L1}^2 = \frac{s_{d1}^2 - s_{r1}^2}{n_{i1}} = \frac{0.03046429}{5}$$

$$s_{L1}^2 = 0.006092857$$

$$s_{R1}^2 = s_{r1}^2 + s_{L1}^2$$

$$s_{R1}^2 = 0.03434286$$

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Entre grupos	$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 = 0.411$	7	$MCE = s_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2}{p-1} = 0.05871429$
Dentro de los grupos	$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_j)^2 = 0.904$	32	$MD = s_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_j)^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij} - p} = 0.02825$

$$s_{r1} = 0.16807736$$

$$s_{R1} = 0.18531826$$

Repetibilidad del método al 95% de probabilidad

$$r_1 = 2.82 s_{r1}$$

r es el valor que se espera sea menor o igual que la diferencia absoluta entre dos resultados de ensayo obtenidos en condiciones de repetibilidad con una probabilidad del 95%.

$$r_1 = 0.474$$

La precisión bajo condiciones de repetibilidad es de 0.474 °C, es decir el límite máximo de diferencia entre dos repeticiones.

Reproducibilidad del método al 95% de probabilidad

$$R_1 = 2.82 s_{RI}$$

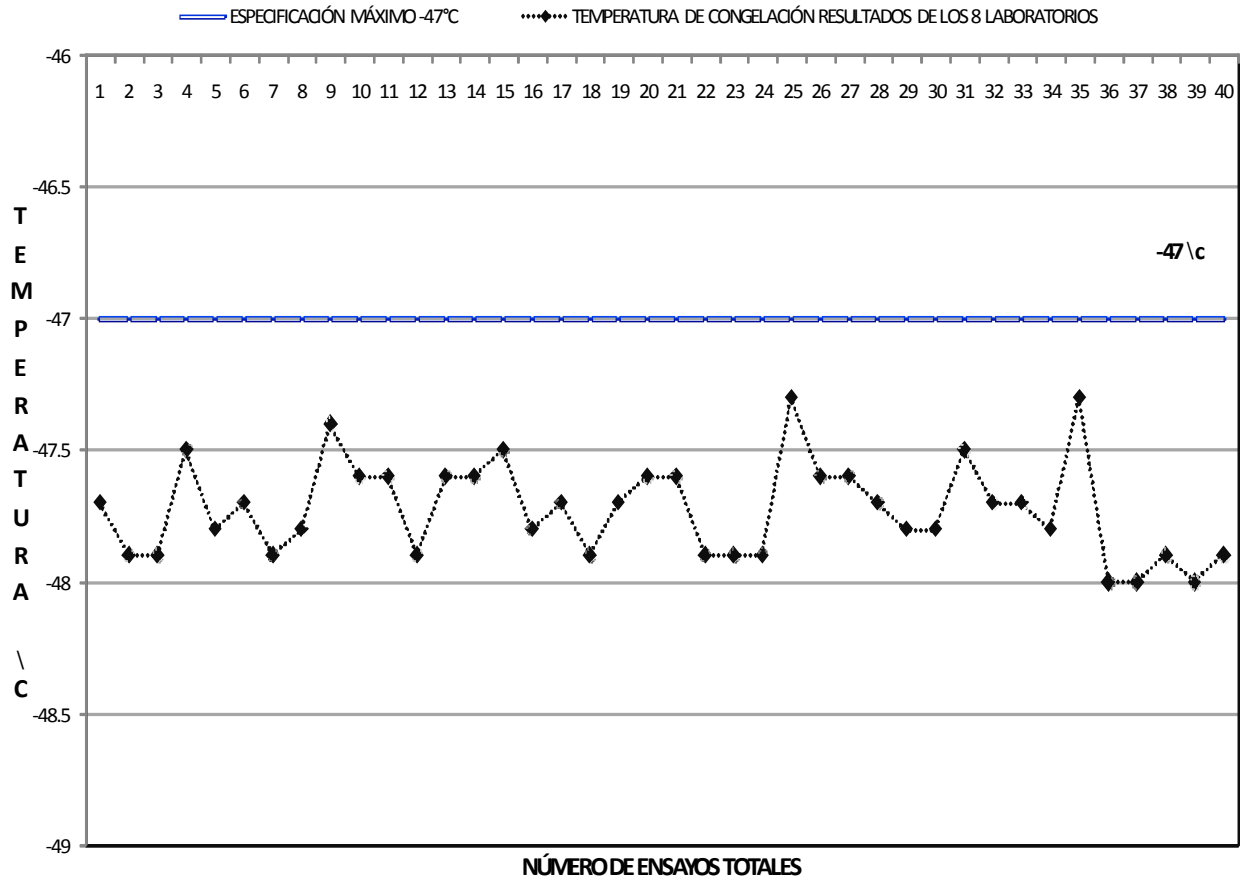
R es el valor que se espera sea menor o igual que la diferencia absoluta entre dos resultados de ensayo obtenidos en condiciones de repetibilidad con una probabilidad del 95%.

$$R_1 = 0.523$$

La precisión bajo condiciones de reproducibilidad es de 0.523 °C

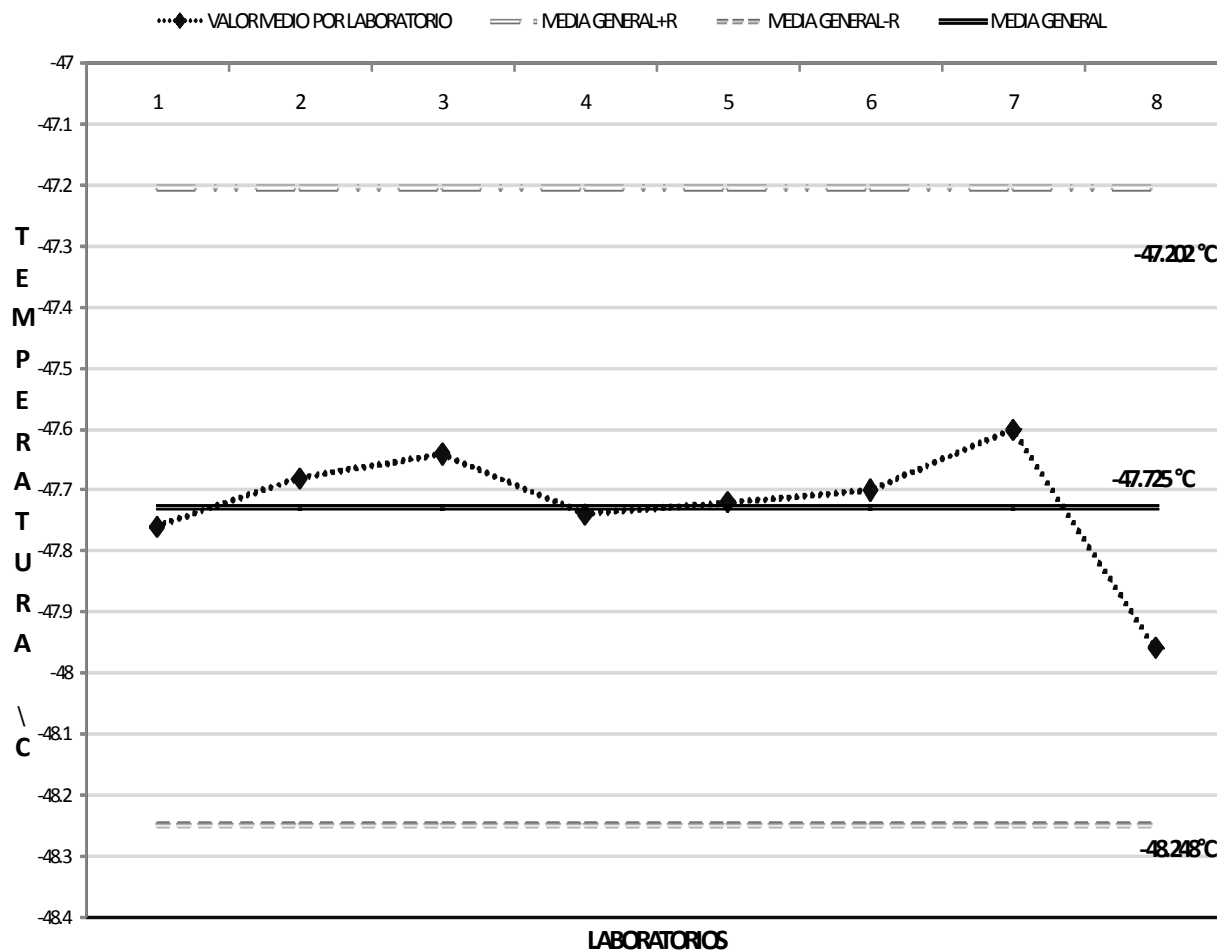
En resumen lo se ha expresado a la precisión en términos de imprecisión, calculándola como desviación típica de los resultados del ensayo. Y los valores obtenidos tanto de repetibilidad como de reproducibilidad en este estudio inter-laboratorio se encuentran dentro del rango de especificación de la norma, es decir que los ocho laboratorios a prueba llevan acabo estrictamente todas las especificaciones de la norma ASTM D 5972 05.

PRUEBA TEMPERATURA DE CONGELACIÓN MÉTODO ASTM D 5972 05



El punto de congelación de la turbosina es $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ máximo, el cual se determina de acuerdo al método ASTM D 5972 05.

PRUEBA TEMPERATURA DE CONGELACIÓN MÉTODO ASTM D 5972 05



Se puede apreciar que ningún laboratorio excede el ámbito del gráfico y que cumplen con la especificación de la norma.

3.4 Temperatura de Inflamación Método ASTM D 56 05

Objetivo. Por medio de la prueba de la temperatura de inflamación, medir la tendencia de un espécimen de combustible a formar una mezcla inflamable con aire en condiciones controladas de laboratorio.

Método de ensayo. Método de ensayo estándar para punto de inflamación con probador tag en vaso cerrado Método ASTM D 56 05.

Alcance. Esta prueba es aplicable a líquidos de viscosidad menor a 5,5 mm²/s (cst) a 40° C, o menor de 9,5 mm²/s (cst) a 25° C y un punto de inflamación de menos de 93°C.

Punto de inflamación. La temperatura más baja, corregida a una presión de 101,3 kPa (760 mmHg) a la que la aplicación de una fuente de ignición enciende los vapores de un espécimen de la muestra en las condiciones especificadas del ensayo.

Comentario- Se considera que el espécimen se ha inflamado cuando aparece una llama y se propaga instantáneamente a toda la superficie del fluido.

Mensurando. Determinar la temperatura de inflamación del combustible de aviación turbosina mediante un probador tag automatizado de copa cerrada capaz de medir la tendencia del espécimen a formar una mezcla inflamable con aire en condiciones controladas de laboratorio de acuerdo a lo establecido en el método ASTM D56.

Materiales de referencia. Los materiales de referencia utilizados para la prueba de temperatura de inflamación son los siguientes:

<u>MR</u>	<u>Pureza (%mol)</u>	<u>Temperatura de inflamación (°C)</u>	<u>Limites (°C)</u>
n-decano	99+	50,9	±2,3
n- undecano	99+	67,1	±2,3

Muestras. Muestras de turbosina.

Equipos. Los requisitos de los equipos son los siguientes:

	Equipo	Especificaciones
1	Probador tag automatizado de copa cerrada. Figura 2	Método ASTM D-56
2	Termómetro de resistencia tipo Pt100.	Método ASTM D-56
3	Ignitor	Método ASTM D-56
4	Copa de ensayo	Método ASTM D-56
5	Probeta de 50 mL	± 0.5 mL
6	Barómetro	± 0.1 kPa
7	Trapo o papel toalla	Limpio, blanco y libre de pelusa

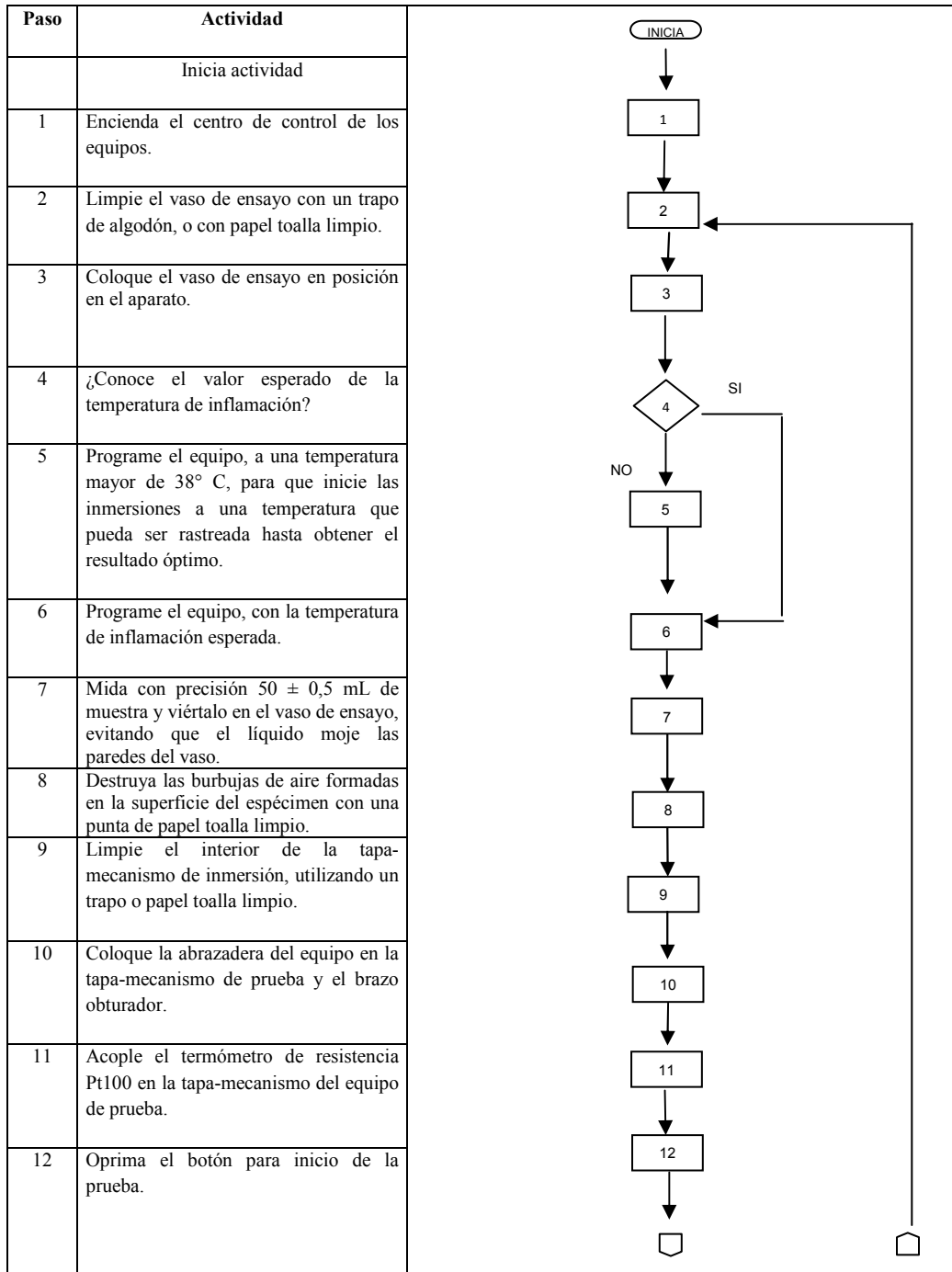


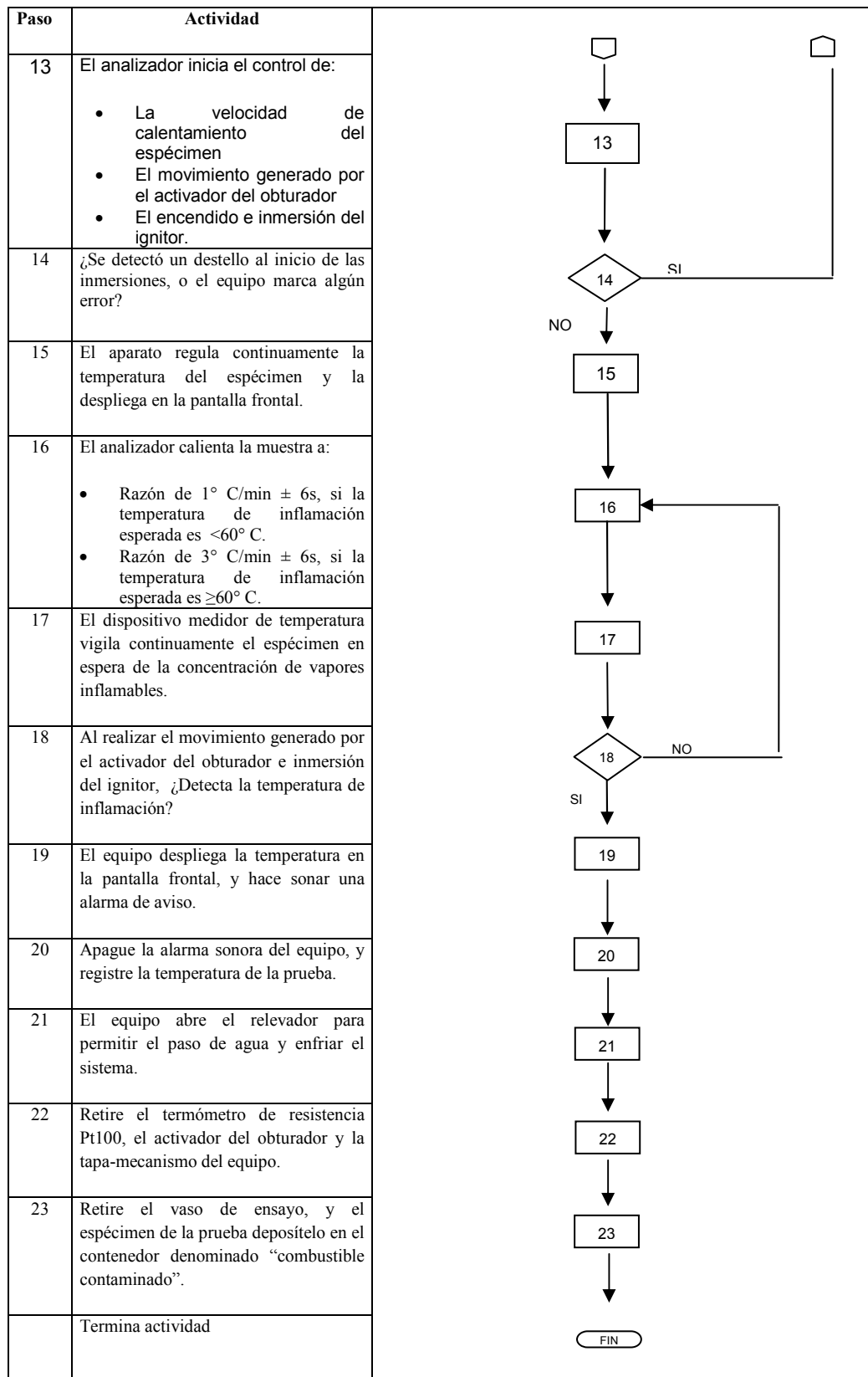
Figura 2. Probador tag automatizado de copa cerrada ASTM D 56

Verificación del equipo de prueba. Verifique el medidor de temperatura del probador automatizado tag de copa cerrada de la siguiente manera:

	Proceda de la siguiente manera ...
1	Haga un punto de hielo en un vaso de precipitado de 250 mL.
2	Energice el probador.
3	Sumerja el termómetro de resistencia Pt100 en el punto de hielo.
4	Espere hasta que establezca la lectura de temperatura.
5	Registre el resultado.

Realización de la prueba.





Precisión del método. La diferencia entre dos resultados obtenidos en condiciones de *repetibilidad* excedería de los valores siguientes, a la larga y en la aplicación normal y correcta del método de ensayo, sólo en un caso en veinte:

Punto de inflamación °C (°F)	Repetibilidad
Debajo de 60°C (°F)	1.2 °C (2.0 °F)
De y arriba de 60°C (°F)	1.6 °C (3.0 °F)

La diferencia entre dos resultados obtenidos en condiciones de *reproducibilidad* excedería de a la larga y en la aplicación normal y correcta del método de ensayo, sólo en un caso en veinte:

Punto de inflamación °C (°F)	Reproducibilidad
Debajo de 60°C (°F)	4.3 °C (8 °F)
De y arriba de 60°C (°F)	5.8 °C (10 °F)

Significado y uso de la prueba. El punto de inflamación mide la tendencia del espécimen a formar una mezcla inflamable con aire en condiciones controladas de laboratorio. Es solo una entre varias propiedades que deben ser tenidas en cuenta al valorar el peligro de inflamabilidad global de un material.

El punto de inflamación puede indicar la posible presencia de materiales volátiles e inflamables en alto grado en un material relativamente no volátil o no inflamable. Por ejemplo, un punto de inflamación anormalmente bajo en una muestra de queroseno puede indicar contaminación con gasolina.

3.5 Estudio r&R para la prueba de Temperatura de Inflamación

RECOPIACIÓN DE DATOS $n_{ij}=5$	
Laboratorio	Nivel (j)
(i)	1
1	63.3
	63.1
	63.2
	63.1
	63.1
2	63.4
	63.4
	63.3
	63.3
	63.2
3	63.3
	63.5
	63.2
	63.3
	63.5
4	63.2
	63.2
	63.3
	63.1
	63.2
5	63.4
	63.3
	63.2
	63.3
	63.2
6	63.3
	63.1
	63.1
	63.2
	63.2
7	63.2
	63.3
	63.5
	63.3
	63.4
8	63.3
	63.5
	63.3
	63.3
	63.2

Para el nivel $j=1$

$P_1 = 8$, es decir ocho laboratorios con un sólo momento experimental.

Nota: Se usará en este caso $P_1=p$

VALORES MEDIOS DE LOS DATOS ORIGINALES					
Laboratorio (i)	Nivel (j)				
	1				
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}n_{ij}$	\bar{y}_{ij}^2	$\bar{y}_{ij}^2n_{ij}$
1	63.160	5	315.8	3989.186	19945.928
2	63.320	5	316.6	4009.422	20047.112
3	63.360	5	316.8	4014.490	20072.448
4	63.200	5	316.0	3994.240	19971.200
5	63.280	5	316.4	4004.358	20021.792
6	63.180	5	315.9	3991.712	19958.562
7	63.340	5	316.7	4011.956	20059.778
8	63.320	5	316.6	4009.422	20047.112

DESVIACIÓN ESTANDAR INTRA-CELDA					
Laboratorio (i)	Nivel (j)				
	1				
	s_{ij}	s_{ij}^2	n_{ij}	$(n_i-1)s_i^2$	n_{ij}^2
1	0.089	0.008	5	0.032	25
2	0.084	0.007	5	0.028	25
3	0.134	0.018	5	0.072	25
4	0.071	0.005	5	0.020	25
5	0.084	0.007	5	0.028	25
6	0.084	0.007	5	0.028	25
7	0.114	0.013	5	0.052	25
8	0.110	0.012	5	0.048	25

Técnicas numéricas para datos anómalos

Prueba de Cochran

La cual verifica si existen pequeñas diferencias entre las varianzas intra-laboratorio.

Estadístico de prueba

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} = \frac{0.018}{0.077}$$

$$C = 0.233766234$$

Donde s_{\max} es la desviación estándar mayor dentro del conjunto.

y donde

$$\sum_{i=1}^p s_i^2 = 0.077$$

Valores críticos para la prueba de Cochran obtenidos de tablas

p	n=5	
	1%	5%
8	0.463	0.391

Por lo tanto el valor obtenido C es satisfactorio, esto es que las variaciones de los resultados pueden ser ignoradas por ser el estadístico de prueba menor al nivel de significancia del 5% mostrado en tablas al igual se puede concluir la no existencia de datos dudosos o estadísticamente anómalos.

Prueba de Grubbs

Se determinará si la observación de mayor valor es un dato anómalo.

$$G_p = \frac{(x_p - \bar{x})}{s} = 0.776442268$$

donde

$$x_p = 63.360 \quad \text{valor a examinar}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i = 63.27$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2} = 0.11591332$$

Valores críticos para la prueba de Grubbs obtenidos de tablas

<i>p</i>	n=5	
	1%	5%
8	2,274	2,126

Por lo tanto el valor examinado en este caso no es considerado un dato anómalo, ya que el estadístico de prueba es menor al nivel de significancia del 5% de su valor crítico.

Ahora se determinará si la observación de menor valor es un dato anómalo.

$$G_1 = \frac{(\bar{x} - x_1)}{s} = 0.94898499$$

donde:

$$x_1 = 63.1$$

$$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i = 63.27$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2} = 0.11591332$$

Valores críticos para la prueba de Grubbs obtenidos de tablas

p	n=5	
	1%	5%
8	2.274	2,126

Por lo tanto el valor examinado en este caso no es considerado un dato anómalo, ya que el estadístico de prueba es menor al nivel de significancia del 5% de su valor crítico.

Una vez que sea descartada la existencia de datos anómalos o dudosos se procede a realizar el siguiente análisis.

$$\sum_{i=1}^p (n_{i1} - 1) s_{i1}^2 = 0.308$$

$$\sum_{i=1}^p (n_{i1} - 1) = 32$$

$$s_{r1}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{i1} - 1) s_{i1}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{i1} - 1)} = \frac{0.308}{32}$$

$$s_{r1}^2 = 0.009625$$

Por otra parte

$$y_1 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_i} y_{ik1}}{\sum_{i=1}^p n_{i1}} = \frac{\sum_{i=1}^p n_{i1} \bar{y}_{i1}}{\sum_{i=1}^p n_{i1}} = 63.270$$

$$\sum_{i=1}^{p_j} n_{i1} (\bar{y}_{i1} - \bar{y}_1)^2 = 0.216$$

$$s_{d1}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p n_{i1} (\bar{y}_{i1} - \bar{y}_1)^2}{p-1} = 0.030857142$$

$$= \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{i1} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{i1}^2}{\sum_{i=1}^p n_{i1}} \right] = \frac{1}{7} [35]$$

$$n_{i1} = 5$$

$$s_{L1}^2 = \frac{s_{d1}^2 - s_{r1}^2}{n_{i1}} = \frac{0.02123214}{5}$$

$$s_{L1}^2 = 0.004246429$$

$$s_{R1}^2 = s_{r1}^2 + s_{L1}^2$$

$$s_{R1}^2 = 0.01387143$$

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados
Entre grupos	$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_{ij})^2 = 0.216$	7	$MCE = s_g^2 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_{ij})^2}{p-1} = 0.030857142$
Dentro de los grupos	$\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2 = 0.308$	32	$MCD = s_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij} - p} = 0.009625$

$$s_{r1} = 0.09810708$$

La precisión bajo condiciones de repetibilidad es de 0.098 °C

$$s_{R1} = 0.11777703$$

La precisión bajo condiciones de reproducibilidad es de 0.118 °C

Repetibilidad del método al 95% de probabilidad

$$r_1 = 2.82 s_{r1}$$

$$r_1 = 0.277$$

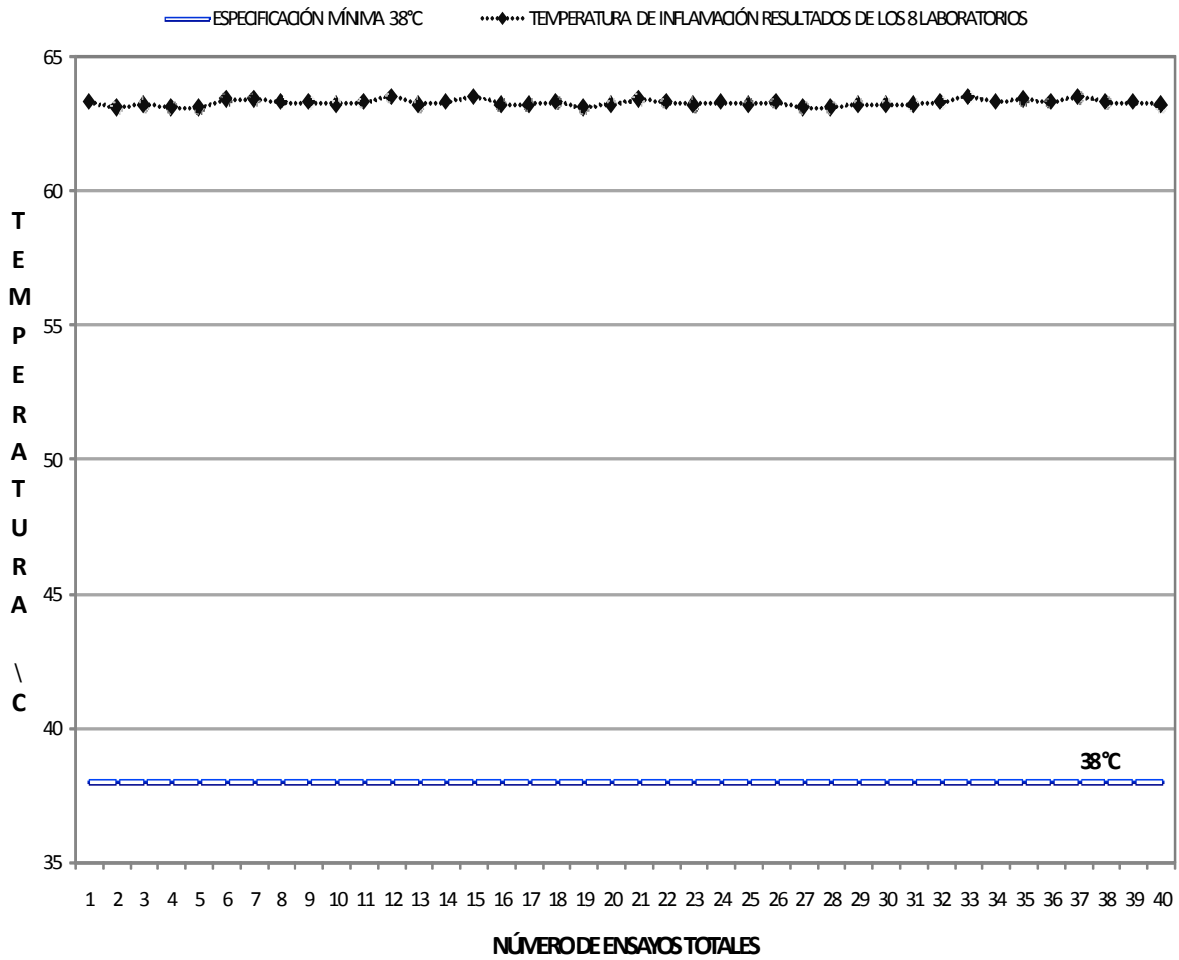
Reproducibilidad del método al 95% de probabilidad

$$R_1 = 2.82 S_{R1}$$

$$R_1 = 0.332$$

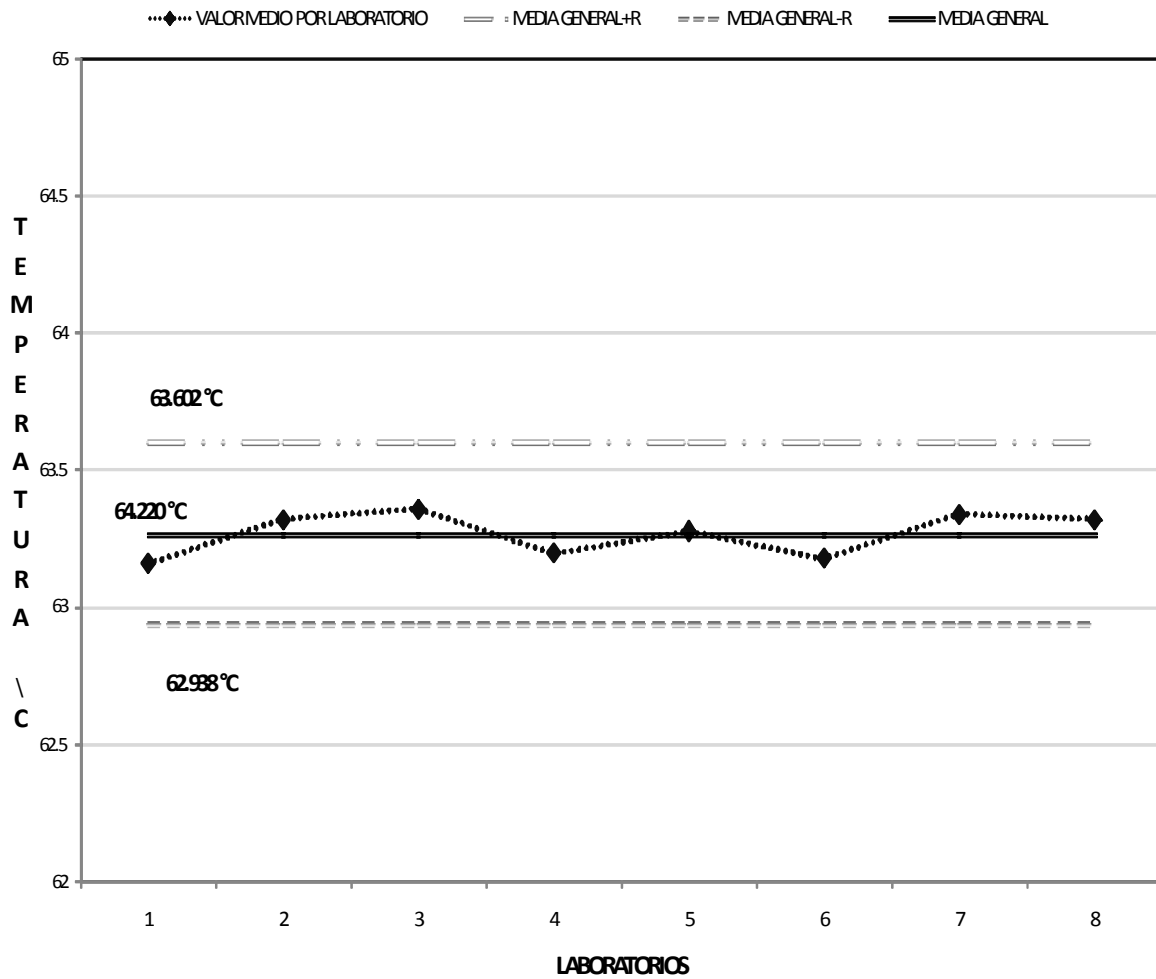
Se puede asegurar con una probabilidad del 95% que el valor por debajo del cual puede estimarse que se sitúa la diferencia absoluta entre dos resultados de la prueba de Temperatura de Inflamación obtenidos bajo condiciones de repetibilidad y reproducibilidad (el ruido presente en el experimento) que en este caso es de 0.277 °C y 0.332 °C respectivamente.

PRUEBA TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN MÉTODO ASTM D 56 05



El punto de inflamación para el combustible de aviación (turbosina) es de 38 °C mínimo y se verifica de acuerdo al método ASTM D56 05

PRUEBA TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN MÉTODO ASTM D 56 05



Se puede apreciar que ningún laboratorio excede el ámbito del gráfico y que cumplen con la especificación de la norma.

3.6 Parámetros relacionados a la confiabilidad de los resultados.

3.6.1 Precisión intermedia

Se ha estudiado las dos medidas de precisión extremas, la reproducibilidad (que proporciona la mayor variabilidad ya que los ensayos se obtienen por diferentes laboratorios) y la repetibilidad (que proporciona la menor variabilidad ya que los ensayos se obtienen en intervalos cortos de tiempo sin variar ningún factor).

Pero, ¿qué tipo de precisión se obtiene cuando un laboratorio obtiene los ensayos variando todos los factores que puedan afectar a un resultado?

En este caso, se obtiene la “precisión intermedia” ya que (como su propio nombre indica) se obtiene en unas condiciones que están entre medio de las condiciones de repetibilidad y de reproducibilidad. La precisión intermedia es, por tanto, un parámetro muy importante ya que nos da una idea de la variabilidad que pueden tener los resultados dentro de un laboratorio.

Hay diferentes tipos de precisión intermedia dependiendo de los factores que se varíen. Por ejemplo, si los ensayos se hacen en días diferentes se obtiene la precisión intermedia de días diferentes y si se hacen variando el analista y el día se obtiene la precisión intermedia de analistas y días diferentes, etc.

3.6.2 Incertidumbre

La incertidumbre es otro parámetro que refleja la capacidad de un sistema de medición para entregar valores confiables, es decir, la incertidumbre caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser atribuidos al mensurando o magnitud sujeta a una medición.

Pasos en la estimación de la incertidumbre

La estimación de la incertidumbre asociada con el resultado de una medición, es sencilla en principio. Para su estimación es necesario seguir cuatro pasos los cuales se describen a continuación:

1. Especificación del mensurando. Describir o dar un enunciado de lo que se está midiendo, incluyendo la relación entre el mensurando y los parámetros de los cuales depende.
2. Identificación de las fuentes de incertidumbre. Listar las posibles fuentes de incertidumbre.
3. Cuantificación de las fuentes de incertidumbres. Estimar o medir el tamaño de las componentes de la incertidumbre asociadas con cada fuente potencial de incertidumbre identificada. Es posible estimar o calcular una sola contribución asociada con un número de fuentes de incertidumbres separadas.
4. Cálculo de la incertidumbre combinada. La información obtenida en el paso tres, consistirá de un número de contribuciones cuantificadas para la estimación de la incertidumbre total, ya sea que estén asociadas a fuentes individuales o a efectos combinados de varias fuentes. Finalmente, aplicar el factor de cobertura apropiado para obtener la incertidumbre expandida.

Ahora bien, ¿qué diferencias hay entre la precisión y la incertidumbre?

Es fácil pensar que la precisión y la incertidumbre estén relacionadas entre sí ya que la incertidumbre debe considerar todas las fuentes de variabilidad que afecten a los resultados. Por tanto, se puede afirmar que la precisión es un componente muy importante de la incertidumbre. Sin embargo, la incertidumbre siempre es mayor que la precisión ya que la incertidumbre debe incluir como mínimo un término asociado a verificar que el método analítico no tiene un error sistemático, es decir, asociado a la verificación de la trazabilidad. Además, también puede ser necesario incluir en la incertidumbre otros términos asociados, por ejemplo, a la heterogeneidad de la muestra o a tratamientos previos realizados sobre ésta.

CONCLUSIÓN

¿Son los resultados de laboratorio confiables?

La necesidad de considerar la precisión surge porque los ensayos realizados en materiales probablemente idénticos y en circunstancias probablemente idénticas, generalmente no producen resultados idénticos.

Esto se atribuye a errores aleatorios inevitables de cada procedimiento de precisión; los factores que influyen en el resultado de una medición no pueden ser controlados completamente, de ahí que se estimará la precisión a través de la desviación estándar de repetibilidad y de reproducibilidad suponiendo un igual número de resultados de ensayo en cada laboratorio (n).

Con el fin de reducir la amplitud de los límites de repetibilidad y reproducibilidad debe contarse con un método normalizado completo y que carezca de ambigüedades, en el que se describa detalladamente cómo deben realizarse las mediciones y permita reducir el efecto de los aspectos mencionados anteriormente.

La validación de métodos es una de las medidas universalmente reconocidas como parte necesaria de todo sistema completo de garantía de calidad en la química analítica. Se requieren métodos analíticos fiables para cumplir con las normativas nacionales e internacionales en todas las áreas de análisis. Por lo tanto, es responsabilidad del laboratorio de ensayo demostrar, mediante evidencia física, la capacidad técnica del personal que ejecuta los ensayos y comprobar el cumplimiento de la repetibilidad y reproducibilidad del método de ensayo.

Abarcar un estudio completo de precisión por parte del laboratorio asegura una correcta estimación de la incertidumbre. El cumplimiento de esta variabilidad en los resultados del procedimiento de ensayo se verifica mediante ensayos de aptitud inter-laboratorio. En caso de que la entidad mexicana de acreditación, a. c. realice ensayos de aptitud es obligación de un laboratorio acreditado participar en dichos programas.

Esto ha podido demostrarse mediante dos de las pruebas de calidad para el combustible de aviación; temperatura de inflamación y temperatura de congelación utilizando métodos normalizados ASTM D-56 y ASTM D-5972 respectivamente.

Este trabajo ha sido elaborado con la finalidad de entender una serie de normas dirigidas a los laboratorios de control de calidad en este caso del combustible de aviación pero desde el punto de vista actuarial, está claro que todas las ciencias están ligadas y para poder establecer una expresión numérica para algunos eventos es necesario conocer y entender el fenómeno de estudio, este trabajo de tres capítulos no solo ejemplifica la importancia de verificar numéricamente el cumplimiento de ciertos requisitos de calidad también trata de enfatizar la relación de la química y la estadística, un tratamiento estadístico permite valorar los procedimientos que se efectúan, es importante aclarar que el hecho de aplicar un tratamiento estadístico no es suficiente para afirmar que el proceso está bien diseñado, en este caso la aplicación de un pensamiento lógico y un diseño elaborado a base de conocimientos del tema de estudio encaminan a la obtención de resultados confiables.

Anexos

TABLA 1. Indicadores para los estadísticos h y k de Mandel, con un nivel de significancia del 1%

<i>P</i>	<i>h</i>	<i>k</i>								
		<i>n</i>								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,71	1,64	1,58	1,53	1,49	1,46	1,43	1,41	1,39
4	1,49	1,91	1,77	1,67	1,60	1,55	1,51	1,48	1,45	1,43
5	1,72	2,05	1,85	1,73	1,65	1,59	1,55	1,51	1,48	1,46
6	1,87	2,14	1,90	1,77	1,68	1,62	1,57	1,53	1,50	1,47
7	1,98	2,20	1,94	1,79	1,70	1,63	1,58	1,54	1,51	1,48
8	2,06	2,25	1,97	1,81	1,71	1,65	1,59	1,55	1,52	1,49
9	2,13	2,29	1,99	1,82	1,73	1,66	1,60	1,56	1,53	1,50
10	2,18	2,32	2,00	1,84	1,74	1,66	1,61	1,57	1,53	1,50
11	2,22	2,34	2,01	1,85	1,74	1,67	1,62	1,57	1,54	1,51
12	2,25	2,36	2,02	1,85	1,75	1,68	1,62	1,58	1,54	1,51
13	2,27	2,38	2,03	1,86	1,76	1,68	1,63	1,58	1,55	1,52
14	2,30	2,39	2,04	1,87	1,76	1,69	1,63	1,58	1,55	1,52
15	2,32	2,41	2,05	1,87	1,76	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
16	2,33	2,42	2,05	1,88	1,77	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
17	2,35	2,44	2,06	1,88	1,77	1,69	1,64	1,59	1,55	1,52
18	2,36	2,44	2,06	1,88	1,77	1,70	1,64	1,59	1,56	1,52
19	2,37	2,44	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,59	1,56	1,53
20	2,39	2,45	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
21	2,39	2,46	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
22	2,40	2,46	2,08	1,90	1,78	1,70	1,65	1,60	1,56	1,53
23	2,41	2,47	2,08	1,90	1,78	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
24	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
25	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
26	2,43	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
27	2,44	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
28	2,44	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
29	2,45	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
30	2,45	2,49	2,10	1,91	1,79	1,71	1,65	1,61	1,57	1,53

p = número de laboratorios a un nivel dado.

n = número de replicas en el interior de cada laboratorio a cada nivel

TABLA 2. Indicadores para los estadísticos h y k de Mandel, con un nivel de significancia del 5%

<i>p</i>	<i>n</i>	<i>k</i>								
		<i>n</i>								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,65	1,53	1,45	1,40	1,37	1,34	1,32	1,30	1,29
4	1,42	1,76	1,59	1,50	1,44	1,40	1,37	1,35	1,33	1,31
5	1,57	1,81	1,62	1,53	1,46	1,42	1,39	1,36	1,34	1,32
6	1,66	1,85	1,64	1,54	1,48	1,43	1,40	1,37	1,35	1,33
7	1,71	1,87	1,66	1,55	1,49	1,44	1,41	1,38	1,36	1,34
8	1,75	1,88	1,67	1,56	1,50	1,45	1,41	1,38	1,36	1,34
9	1,78	1,90	1,68	1,57	1,50	1,45	1,42	1,39	1,36	1,35
10	1,80	1,90	1,68	1,57	1,50	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
11	1,82	1,91	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
12	1,83	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,40	1,37	1,35
13	1,84	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,43	1,40	1,37	1,35
14	1,85	1,92	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,37	1,35
15	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
16	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
17	1,87	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
18	1,88	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
19	1,88	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
20	1,89	1,94	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
21	1,89	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
22	1,89	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
23	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
24	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,38
25	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
26	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
27	1,91	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
28	1,91	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
29	1,91	1,94	1,7	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
30	1,91	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36

p = número de laboratorios a un nivel dado.

n = número de replicas en el interior de cada laboratorio a cada nivel

TABLA 3. Valores críticos para la prueba de Cochran

<i>p</i>	<i>n</i> = 2		<i>n</i> = 3		<i>n</i> = 4		<i>n</i> = 5		<i>n</i> = 6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5 %
2	-	-	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,179	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,286	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111

TABLA 3. Valores críticos para la prueba de Cochran

<i>p</i>	<i>n</i> = 2		<i>n</i> = 3		<i>n</i> = 4		<i>n</i> = 5		<i>n</i> = 6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,300	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,129	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

p = número de laboratorios a un nivel dado

n = número de ensayo por celda

Tabla 4. Valores críticos para la prueba de Grubbs

<i>p</i>	Uno más grande y uno más pequeño		Dos más grandes o dos más pequeños	
	Superior a 1%	Superior a 5%	Inferior a 1%	Inferior a 5%
3	1,155	1,155	-	-
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,011 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,056 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,149 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	2,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,549	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1

p = número de laboratorios a un nivel dado

Tabla 4. Valores críticos para la prueba de Grubbs

<i>p</i>	Uno más grande y uno más pequeño		Dos más grandes o dos más pequeños	
	Superior a 1%	Superior a 5%	Inferior a 1%	Inferior a 5%
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,471 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,135	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,218	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5

p = número de laboratorios a un nivel dado

Glosario

GLOSARIO

1. **Acreditación.** acto que da la seguridad y avala que los laboratorios de ensayo ejecutan las regulaciones, normas o estándares, declarados por la organización, con precisión acorde con los servicios que consume la sociedad.
2. **Analito.** Componente de (elemento, compuesto o ion) de interés analítico de una muestra. Son especies químicas cuya presencia o concentración se desea conocer. El analito es una especie química que puede ser identificado y cuantificado, es decir, determinar su cantidad y concentración en un proceso de medición química, constituye un tipo particular de mensurando en la metrología química.
3. **API.** "American Petroleum Institute" (Instituto Americano de Petróleo).
4. **°API.** Grados API (Gravedad API).
5. **ASTM.** "American Society for Testing and Materials" (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales).
6. **ASTM D-56.** "Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Tester". Método de Prueba Estándar para Punto de Inflamación por Medio del Equipo de Copa Cerrada.
7. **Auto tanque.** Vehículo cisterna que transporta turbosina o gasavión, el cual es suministrado directamente a las aeronaves.
8. **Calibración.** Conjunto de operaciones que establecen en condiciones especificadas, la relación entre los valores de las magnitudes indicadas por un instrumento de medición o un sistema de medición o los valores representados por una medida materializada o material de referencia, y los valores correspondientes de la magnitud realizada por los patrones.
9. **°C / °F.** Grados Celsius / Grados Fahrenheit.
10. **Comparaciones inter-laboratorio.** Organización, realización y evaluación de ensayos sobre el mismo ítem de ensayo o sobre ítem de ensayos similares, por dos o más laboratorios, de acuerdo con condiciones predeterminadas.

11. **Contaminantes.** Substancias ya sea externas o en la misma composición presentes en el combustible que disminuyen su desempeño y alteran sus propiedades.
12. **cSt.** centistokes.
13. **Densidad.** La cantidad de masa (peso) en una unidad de volumen de materia.
14. **Densímetro.** Aparato que mide la densidad del combustible.
15. **Deriva.** Inclinación hacia una lectura más alta o más baja durante un periodo de tiempo.
16. **Ensayo.** Operación técnica que consiste en la determinación de una o más características de un producto, proceso o servicio de acuerdo con un procedimiento especificado.
17. **Ensayo de aptitud.** Determinación del desempeño de un laboratorio en la realización de ensayos por medio de comparaciones inter-laboratorios.
18. **Estequimetría.** Es el cálculo de las relaciones cuantitativas entre reactivos y productos en el transcurso de una reacción química, los reactivos se consumen para dar lugar a los productos.
19. **Estudio de repetibilidad y reproducibilidad (r y R).** Es un estudio que sirve para conocer la variabilidad por los errores aleatorios de causas comunes que suceden en un proceso de medición normalizado en condiciones de repetibilidad o reproducibilidad entre técnicos, equipos o condiciones.
20. **Estudio inter-laboratorios.** Un estudio en el que varios laboratorios miden una cantidad en una o más porciones "idénticas" de materiales homogéneos y estables, en condiciones documentadas, y cuyos resultados se compilan en un único documento.
21. **Exactitud.** El grado de concordancia entre el resultado notificado y el valor de referencia aceptado.
22. **Gasavión.** Mezcla de dos hidrocarburos con aditivos para uso en motores de pistón.
23. **Gestión.** Es el proceso mediante el cual se obtiene, despliega o utiliza una variedad de recursos básicos para apoyar los objetivos de la organización.
24. **Gestión de la calidad.** La parte de la función de la gestión empresarial que define e implanta la política de la calidad.

25. **h.** hora (s).
26. **Incertidumbre en la medición.** Parámetro asociado a los resultados de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser atribuidos razonablemente al mensurando.
27. **kg/m³.** kilogramo por metro cúbico.
28. **KOH.** Hidróxido de Potasio.
29. **kPa.** Kilopascal, equivalente a 1000 Pascales.
30. **ISO 5725-2: 1994.** Exactitud (veracidad y precisión) de métodos y resultados de medición. Parte 2: Método básico para la determinación de repetibilidad y reproducibilidad de un método estándar de medición.
31. **Ítem de ensayo.** Material o dispositivo presentado al laboratorio participante a los fines del ensayo de aptitud.
32. **Límite de repetibilidad.** El valor inferior o igual al valor que, según puede preverse con una probabilidad del 95%, representa la diferencia absoluta entre dos resultados experimentales obtenidos en condiciones de repetibilidad.
33. **Límite de reproducibilidad.** El valor inferior o igual al valor que, según puede preverse con una probabilidad del 95%, representa la diferencia absoluta entre dos resultados experimentales obtenidos en condiciones de reproducibilidad.
34. **Magnitud.** Atributo de un fenómeno, cuerpo o sustancia que es susceptible de ser diferenciado cualitativamente y determinado cuantitativamente. Ejemplo: masa, tiempo, resistencia, longitud.
35. **Materiales de referencia (MR).** Material o sustancia cuyo(s) valor(es) de la(s) propiedad(es) es (son) suficientemente homogénea(s) y bien definida(s) para permitir su uso para la calibración de un instrumento, la evaluación de un método o la atribución de valores a los materiales.
36. **Materiales de referencia certificado (MRC).** Material de referencia, acompañado de un certificado cuyo(s) valor(es) de la(s) propiedad(es) es (son) certificado(s) por un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual los valores de propiedad son expresados y para la cual cada valor certificado está acompañado de una incertidumbre con un nivel de confianza indicado.

37. **máx.** Máximo.
38. **Medición.** Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.
39. **Mensurando.** Magnitud particular sujeta a medición.
40. **Método de ensayo.** Procedimiento técnico específico para desarrollar una prueba (ensayo).
41. **Método de medición.** Secuencia lógica de las operaciones, descrita de manera genérica, utilizada en la ejecución de las mediciones.
42. **mg KOH/g.** miligramos de hidróxido de Potasio por gramo de muestra.
43. **mg/100mL.** miligramos por 100 mililitros de muestra.
44. **mín.** Mínimo.
45. **MJ/Kg.** Mega Joule por Kilogramo.
46. **mm Hg.** milímetros de mercurio.
47. **mm/s.** milímetro por segundo.
48. **mm²/s.** milímetro cuadrado por segundo.
49. **Norma.** Las normas son un modelo, un patrón, ejemplo o criterio a seguir. Una norma es una fórmula que tiene valor de regla y tiene por finalidad definir las características que debe poseer un objeto y los productos que han de tener una compatibilidad para ser usados a nivel internacional.
50. **Partículas Contaminantes.** Sólidos encontrados en los combustibles de aviación, ejemplo: suciedad, óxidos, arena, fibras etc.
51. **Peso Específico.** Es la relación del peso de un volumen de combustible al peso de un volumen igual de agua. Algunas veces se refiere como gravedad específica, y/o densidad relativa.
52. **Patrón.** Medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para servir de referencia.
53. **Patrón de referencia.** Patrón, en general, de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado o en una organización dada, de donde derivan las mediciones que ahí son realizadas.

- 54. Precisión.** El grado de concordancia entre los distintos resultados de un ensayo obtenidos en condiciones establecidas.
- 55. Precisión intermedia.** Magnitud que relaciona la variación en los resultados observados cuando uno o más factores, tales como tiempo, equipamiento, operador, varían dentro de un mismo laboratorio.
- 56. Prueba de Filtración en Membrana.** Es una prueba estándar en la cual el combustible de aviación pasa a través de una membrana filtrante alojada en un monitor de plástico. La limpieza del combustible se determina evaluando el color y residuo o cantidad de sólido contaminante retenido en la membrana.
- 57. PS/m.** Pícsiemens por metro.
- 58. Punto de Congelación.** Es la temperatura más baja en la cual los últimos cristales de combustible desaparecen, cuando hay un cambio de fase sólida a líquida por calentamiento de la muestra.
- 59. Punto de Inflamación.** Es la temperatura más baja del combustible, donde sus vapores entran en ignición (temperatura mínima a la cual un determinado combustible se enciende).
- 60. Principio de medición.** Base científica de una medición.
- 61. Queroseno.** es un líquido transparente (o con ligera coloración amarillenta) obtenido por destilación del petróleo. De densidad intermedia entre la gasolina y el gasóleo, se utiliza como combustible en los motores a reacción y de turbina de gas o bien se añade al gasóleo de automoción en las refinerías. Se utiliza también como disolvente y para calefacción doméstica, como dieléctrico en procesos de mecanizado por descargas eléctricas y, antiguamente, para iluminación. Es insoluble en agua.
- 62. Repetibilidad.** Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando, efectuadas en las mismas condiciones.
- 63. Reproducibilidad.** Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones del mismo mensurando, efectuadas bajo condiciones variables de medición.
- 64. Resolución.** Esta característica está relacionada con la precisión. La resolución de un instrumento es el menor incremento de la variable bajo medición que puede ser

detectado con certidumbre por dicho instrumento, por ejemplo, en el caso de un reloj digital la resolución es de una centésima de segundo.

- 65. Robustez.** La robustez de un procedimiento analítico, es una medida de su capacidad de permanecer inalterado por pequeñas, pero deliberadas variaciones en los parámetros del método y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su uso normal.
- 66. Sistema de medición.** Conjunto completo de instrumentos de medición y otro equipo, acoplados para realizar mediciones específicas.
- 67. Sistema de calidad.** Se entiende por sistema de calidad el conjunto de directrices, políticas y requisitos que se deben satisfacer en una empresa con el fin de dar cumplimiento a los estándares de calidad definidos o acordados con el cliente para un producto o proceso.
- 68. Surfactantes.** Nombre para los agentes activos de superficie que son sustancias químicas o compuestos como detergentes que se encuentran frecuentemente en los combustibles de aviación.
- 69. Trazabilidad.** Propiedad del resultado de una medición o de un patrón, tal que esta pueda ser relacionada con referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas ellas incertidumbres determinadas.
- 70. Turbosina.** Mezcla de hidrocarburos que no contiene anilinas ni tetraetilo de plomo, para uso en motores de turbo-reacción.
- 71. Tanques de almacenamiento.** Depósitos en los cuales se resguarda el combustible.
- 72. Termohidrómetro.** Hidrómetro con termómetro integrado usado en la determinación de la densidad y medición de la temperatura del combustible simultáneamente.
- 73. UIQPA.** Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
- 74. Valor de una magnitud.** Expresión cuantitativa de una magnitud particular, expresada generalmente en la forma de una unidad de medida multiplicada por un número.

75. Validación del método. Es el proceso para verificar que un método es apto para un propósito específico, es decir para ser usado en la resolución de un problema analítico particular.

76. Valor verdadero. Es el que se obtendría si se midiese de manera perfecta.

77. Veracidad. Grado de coincidencia entre el valor promedio, obtenido de una extensa serie de resultados de ensayos, y un valor de referencia aceptado.

BIBLIOGRAFÍA

ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.

Exactitud (veracidad y precisión) de métodos y resultados de medición. Parte 2: Método básico para la determinación de repetibilidad y reproducibilidad de un método estándar de medición.

ISO 3534-1:1994 Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 1: Términos relativos probabilidades y estadística general.

NMX-CH-140-IMNC-2002, Guía para la expresión de la incertidumbre en las mediciones.

NMX-L-004-1994, Combustible de Aviación Turbosina Especificaciones Estándar de Calidad.

Una introducción a la probabilidad y estadística, Luis Rincón, Departamento de Matemáticas Facultad de Ciencias UNAM.

Probabilidad y Estadística, Spiegel Murray, Editorial McGraw-Hill, 2004.

www.inti.gov.ar/interlaboratorios/descargas/estadistico.pdf

<http://www.zytemp.com.mx/calibracion.php?tema=0>

http://www.asa.gob.mx/wb/webasa/corporativo_historia_40_anios

www.quimica.ury.es/quimio/general/anovacast

<http://www.mgar.net/soc/isointro.htm>