

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

EVALUACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN ESPECTROMETRO DE CHISPA PARA IMPLEMENTACIÓN NORMA ISO 17025

ESTUDIO DE REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO**

SEBASTIÁN HÉCTOR BONILLA FREIRE

sebastian.bonilla@epn.edu.ec

DIRECTOR: ING. OSCAR EFRAIR SOTOMAYOR GALVEZ. MSC

oscar.sotomayor@epn.edu.ec

DMQ, febrero 2023

CERTIFICACIONES

Yo, Sebastián Héctor Bonilla Freire declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.



Sebastián Héctor Bonilla Freire

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Sebastián Héctor Bonilla Freire, bajo mi supervisión.



Ing. Oscar Efraim Sotomayor Gálvez. Msc

DIRECTOR

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mis padres Héctor Bonilla y Cecilia Freire las personas más importantes de mi vida.

A Andrés y Paul mis hermanos mejores amigos.

A mis abuelitos Fausto, Delia, Vicente y Blanca padres y madres para mi persona.

A tíos, primos y demás familiares, además de compañeros y amigos (7A) que han sido un soporte esencial e incondicional tanto en mi formación académica como personal.

Y de manera especial a mi tía Michita y mi hermano Danielito mis ángeles de la guarda.

Sebastián Bonilla

AGRADECIMIENTO

Mi total gratitud a la Escuela Politécnica Nacional y a la Facultad de Ingeniería Mecánica por todo el conocimiento y experiencia transmitida en este periodo de mi formación.

A los docentes de la institución por ser grandes maestros para las personas que atravesamos la institución, a Gustavo Huilca, Mauricio Moreno y especialmente a mi tutor, Ing. Oscar Sotomayor por su guía en la elaboración de este proyecto.

A toda mis padres, hermanos, abuelos, tíos y toda mi familia por ayudarme a cumplir mis sueños y ser mi hogar.

Sebastián Bonilla

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	II
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTO	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO	V
RESUMEN.....	VII
ABSTRACT	VIII
1. DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO	1
1.1 Objetivo general.....	3
1.2 Objetivos específicos	3
1.3 Alcance	3
1.4 Marco teórico	4
Metrología.....	4
Definiciones	4
Error de medida	5
Muestreo	6
Estudio de repetibilidad y reproducibilidad	6
Incertidumbre de medida.....	8
Estimación de la incertidumbre	11
Distribución normal	12
Distribución t-Student	13
Distribución F	14
Prueba T para dos poblaciones.....	15
NTE INEN-ISO/IEC 17025: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración	16
ASTM E1251-17a: Análisis de aluminio y aleaciones de aluminio por espectrometría de emisión atómica por chispa.....	17
ASTM E716-16: Practicas estandarizadas para muestro y preparación de muestras de aluminio y aleaciones de aluminio para la determinación de la composición química por espectrometría de emisión atómica por chispa.	17
Espectrometría.....	18
Principio de funcionamiento del espectrómetro de chispa	18
Espectrómetro de chispa Q2 ION.....	19
2. METODOLOGÍA	21

2.1	Probetas.....	21
2.2	Diagrama de Flujo	22
2.3	Definición del mesurando	23
2.4	Modelo físico.....	24
2.5	Modelo matemático.....	24
2.6	Identificación de fuentes de incertidumbre	25
2.7	Estimación de fuentes de incertidumbre.....	29
2.8	Cálculo de incertidumbre combinada	33
2.9	Cálculo de incertidumbre expandida	34
2.10	Ejemplo de cálculo	35
2.11	Ensayo interlaboratorio	37
3.	RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	40
3.1	Resultados	40
	Resultados obtenidos en la estimación de la incertidumbre	40
3.2	Conclusiones	52
3.3	Recomendaciones	53
4.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
5.	ANEXOS.....	56

RESUMEN

La norma ISO 17025 detalla los requisitos que debe cumplir un laboratorio de ensayo y calibración para poder asegurar su competencia, entre estos requisitos podemos encontrar la estimación de la incertidumbre y la comparación de resultados.

En el presente trabajo se realizó la cuantificación de la incertidumbre de medida del espectrómetro de chispa del laboratorio de fundición de la Escuela Politécnica Nacional en la medición de la concentración de aluminio, silicio, magnesio y hierro mediante un estudio estadístico de repetibilidad y reproducibilidad en conjunto con un proceso de identificación y cuantificación de fuentes de incertidumbre, así como del cálculo de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida en base a un factor k para obtener una confiabilidad del 95%.

De manera paralela se elaboró un estudio interlaboratorio entre el laboratorio de fundición y el laboratorio de metalurgia extractiva de la Escuela Politécnica Nacional. Se compararon las medidas obtenidas en ambos laboratorios para los mismos elementos mencionados anteriormente mediante una prueba t de dos poblaciones para muestras relacionadas con una significancia del 5%.

Para el trabajo se utilizaron probetas de aluminio preparadas en base a las normas ASTM E1251-17a y ASTM E716-16 obtenidas a partir de un eje de aluminio extruido disponible en la bodega del laboratorio de fundición, cortadas mediante una sierra de cinta horizontal y finalmente maquinadas en un torno paralelo.

PALABRAS CLAVE: espectrómetro, incertidumbre, norma, estudio interlaboratorio.

ABSTRACT

ISO 17025 standard details requirements that testing and calibration laboratories must meet to ensure its competence, two of these requirements are the evaluation of the measurement uncertain and the assuring of quality of results.

In the present project the evaluation of the measurement uncertain of the spark spectrometer in the foundry laboratory at Escuela Polytechnical Nacional was carried out by measuring the concentration of aluminum, silicon, magnesium and iron through a statistical study of repeatability and reproducibility combined with a process of identification and quantification of sources of measurement uncertain, as well as, the estimation of the combined uncertain and the expanded uncertain by a coverage factor k to obtain a confidence of 95%.

In parallel, an interlaboratory study was carried out between the foundry laboratory and the extractive metallurgy laboratory at the Escuela Polytechnical Nacional. The measurements obtained in both laboratories for the same elements mentioned above were compared using a t-test of two populations for related samples with a significance of 5%.

For the project, aluminum samples were prepared with ASTM E1251-17a and ASTM E716-16 standards, material was obtained from an extruded aluminum shaft available in the foundry laboratory warehouse, cut by a horizontal band saw and finally machined on a parallel lathe.

KEYWORDS: spectrometer, uncertainty, standard, interlaboratory study.

1. DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

El laboratorio de fundición de la Escuela Politécnica Nacional de la Facultad de Ingeniería Mecánica cuenta con un equipo de análisis de composición marca Bruker modelo Q2 ION el cual es utilizado para el análisis químico de aleaciones en estado sólido o materiales particulados mediante la elaboración de probetas adecuadas para la técnica de espectrometría. El equipo es utilizado para servicios internos mediante el análisis de probetas para trabajos de titulación o proyectos pertenecientes a la institución, así como para servicios externos, principalmente para empresas que se acercan al laboratorio para solicitar diferentes análisis de partes de componentes mecánicos.

La norma ISO 17025 trata acerca de los requisitos generales que debe seguir un laboratorio de ensayo y calibración para poder asegurar su competencia. El objetivo principal del documento es el de estimar las variaciones presentes y que son comunes a todos los instrumentos de medición y que van asociados a los resultados que se entregan. Dentro de la norma podemos encontrar los requisitos que el laboratorio debe cumplir para funcionar entre los cuales encontramos la evaluación de incertidumbre de medición donde se destaca tanto la identificación de fuentes de incertidumbre y su análisis.

La incertidumbre puede darse debido a varios factores que intervienen en el proceso de medición. Por lo que es importante identificar las fuentes de incertidumbre y cuantificarlas, esto se puede realizar mediante estudios estadísticos cuyo objetivo será estimar la incertidumbre de medida.

Un estudio de repetibilidad y reproducibilidad analiza la variación que existe en el mensurando, la repetibilidad analiza la variación de la medida debido a la calibración del equipo mientras que la reproducibilidad analiza la variación de la medida debido al operador. La importancia de este tipo de estudio se debe a que al momento de realizar un estudio estadístico con el fin de controlar y mejorar un proceso se debe identificar las fuentes de variación, como lo puede ser efectos de la temperatura, la resolución de la medida o calibración del equipo para poder tomar decisiones correctas.

Un estudio de repetibilidad y reproducibilidad se puede realizar mediante el método de rangos o el método de análisis de varianza ANOVA, las ventajas del método de rangos es la facilidad en los cálculos y su desventaja es que esta no toma en cuenta la interacción entre el operario y las muestras, el método ANOVA se caracteriza en que permite estudiar si existe una interacción operador muestra que afecte al análisis y de ser el caso, lo

cuantifica como una fuente de variación y su principal desventaja radica en la complejidad de los cálculos que se deben realizar.

El estudio se inicia con la selección de probetas o partes a examinar, se recomienda analizar un mínimo de diez muestras. Posteriormente, se selecciona a los operadores encargados de realizar las medidas, se puede elegir entre dos a cuatro aun que se recomienda elegir tres. Finalmente se debe definir el número de medidas a realizar por cada operador dependiendo del número de grados de libertad obtenidos. (Barrentine, 2003)

El procedimiento para realizar el estudio RyR una vez obtenidas las muestras y seleccionado los operadores es:

1. Calibrar el equipo o asegurarse que este haya sido calibrado, aquí se incluye todos los procesos necesarios para la puesta en marcha del equipo de medición.
2. El primer operador realizará una medición de todas las muestras de manera aleatoria.
3. El segundo operador medirá todas las muestras de manera aleatoria y se repetirá el proceso con el número de operadores seleccionado,
4. Se repetirán los pasos dos, y tres mencionados anteriormente tres veces evitando que los operadores conozcan los resultados obtenidos.
5. Tabular los datos y realizar la tabla ANOVA de dos vías con sus respectivos cálculos y se determina si existe variación.
6. Finalmente calcular la variación que existe debido a repetibilidad y reproducibilidad.

Una vez cuantificadas todas las fuentes de incertidumbre se las combinara y se seleccionara un porcentaje de confiabilidad para poder expandir la incertidumbre mediante un factor de cobertura y expresar los resultados de manera adecuada.

1.1 Objetivo general

Calcular las incertidumbres de medida del espectrómetro de chispa en el análisis de la composición de probetas de aluminio.

1.2 Objetivos específicos

- Analizar el proceso de medición del espectrómetro de chispa e identificar las fuentes de incertidumbre existentes.
- Realizar un estudio de repetibilidad y reproducibilidad a probetas de aluminio con el método ANOVA para obtener las incertidumbre debido al operador y del equipo.
- Cuantificar las fuentes de incertidumbre mediante los métodos adecuados para poder obtener la incertidumbre combinada y expandida del espectrómetro de chispa.
- Realizar un ensayo interlaboratorio para comparar los resultados obtenidos en el espectrómetro de chispa con los obtenidos con un equipo externo.

1.3 Alcance

Para la futura implementación de la norma ISO 17025 en el espectrómetro de chispa del laboratorio de fundición de la facultad de ingeniería mecánica se requiere evaluar la incertidumbre de medición existente, para esto se elaborará un análisis bibliográfico de metrología y estadística enfocándose principalmente en la obtención de incertidumbres, entonces se desarrollará estudios estadísticos con probetas formadas principalmente por aluminio con un acabado superficial acorde a la norma ASTM E1251-17a.

Se procederá a identificar las fuentes de incertidumbre analizando el método utilizado, después se cuantificarán estas fuentes en base a fórmulas obtenidas en bibliografía y mediante un estudio de repetibilidad y reproducibilidad.

Después se estimará la incertidumbre combinada mediante la aplicación de la ley de propagación de la incertidumbre y finalmente de la incertidumbre expandida aplicando de manera adecuada el factor de cobertura.

Finalmente se reportarán los resultados obtenidos para cada material el cual sea identificado dentro de la probeta, se incluirá los resultados de una prueba interlaboratorio realizada entre el laboratorio de fundición y el departamento de metalurgia extractiva y se examinara si los resultandos son de utilidad para evaluar el cumplimiento adecuado de los requisitos de la norma ISO 17025 relacionados al proyecto.

1.4 Marco teórico

Metrología

El realizar mediciones es una actividad básica en la vida cotidiana de las personas, cosas simples como medir distancias o pesar alimentos son parte de la metrología.(Escamilla, 2014). Según la norma ISO 2056 la metrología se define como la ciencia de la medida, comprendiendo tanto aspectos teóricos como prácticos mientras estén relacionados con la medición sin importar incertidumbres, campos de la ciencia o tecnología a la que pertenezcan.(INEN, 1996)

Tipos de metrología

- Metrología eléctrica: corresponde a mediciones de tiempo y frecuencia, mediciones electromagnéticas y termometría.
- Metrología física: corresponde a óptica y radiometría, así como de vibraciones y acústica.
- Metrología mecánica: son la dimensional, masa y densidad, fuerza y presión, flujo y volumen.
- Metrología de materiales: corresponde a materiales metálicos, cerámicos y orgánicos.(Escamilla, 2014)

Definiciones

Mensurando

Se define al mensurando como una magnitud específica sobre la cual se realiza la medición (INEN, 1996)

Medición

Es el conjunto de actividades cuyo objetivo es el determinar el valor de una magnitud (INEN, 1996)

Modelo físico

Consiste en definir el fenómeno o situación real del cual se obtiene el mensurando, una medida por más simple que sea tiene detrás un modelo que representa el proceso real. En este incluimos cualquier suposición sobre las variables que influyen en el proceso (Schmid et al., 2000)

Modelo matemático

Es la representación del modelo físico mediante lenguaje matemático. Este modelo es limitado por la representación imperfecta de las variables involucradas.(Schmid et al., 2000)

Valor verdadero

Este se lo describe como el valor que corresponde de manera perfecta a la magnitud de un mesurando, este es un valor ideal ya que este no es accesible en el mundo real debido a la existencia de variación en las medidas.(Kimothi, 2002)

Exactitud y precisión

La exactitud de una medida se refiere a la proximidad que existe entre el valor obtenido de una medición con el valor real del mesurando mientras que la precisión se trata de la concordancia que existen entre múltiples mediciones obtenidas del mismo mesurando.(Escamilla, 2014)

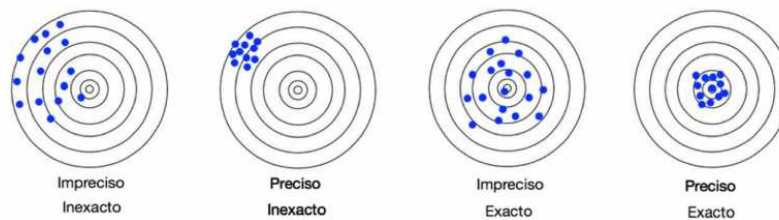


Figura 1.1. Exactitud y precisión.(Moreno, 2020)

Error de medida

El error de medida es la diferencia entre una medición y el valor verdadero de un mensurando (INEN/ISO, 1996). Se debe distinguir entre error e incertidumbre de medida ya que el primero corresponde a la diferencia mencionada mientras que la incertidumbre se trata de un rango el cual es definido en el cual se encuentra el valor verdadero. El error tiene dos componentes las cuales son:

- Error aleatorio: corresponde a las variaciones impredecibles del proceso de medida.
- Error sistemático: corresponde a la componente del error predecible cuya causa se puede identificar (Eurolab, 2012).

Muestreo

El muestro dentro de la ingeniería es un paso importante ya que mediante esta se puede verificar si los datos obtenidos representan la población de manera adecuada, para esto se emplean diferentes técnicas como lo son el muestreo aleatorio, sistemático o por conveniencia (Navidi, 2006).

Muestreo de conveniencia

En casos donde no es posible obtener una muestra totalmente aleatoria un método que se puede utilizar es obtener una muestra por algún método conveniente para el proceso, basándonos en esto podemos definir el muestro de conveniencia como la selección de una muestra la cual no ha sido extraída por algún método aleatorio previamente definido (Navidi, 2006).

Estudio de repetibilidad y reproducibilidad

Repetibilidad y reproducibilidad

La repetibilidad se define como la concordancia entre mediciones sucesivas del mismo mensurando. Las mediciones deben ser realizadas bajo las mismas condiciones de repetibilidad (Jesús et al, 2020). Entre las condiciones que tenemos:

- Mismo principio.
- Mismo método.
- Mismo observador.
- Mismo instrumento.

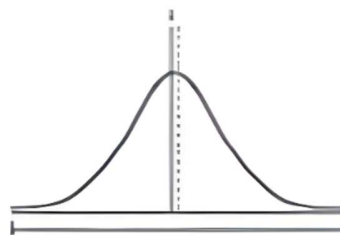


Figura 2.2. Repetibilidad (Paisan & Moret, 2010).

La reproducibilidad se define como la concordancia entre mediciones sucesivas del mismo mensurando. En este las mediciones deben ser realizadas bajo diferentes condiciones. (Jesús et al., 2020). Entre las variables podemos tener:

- Principio.
- Método.
- Observador.
- Instrumento.(INEN/ISO, 1996)

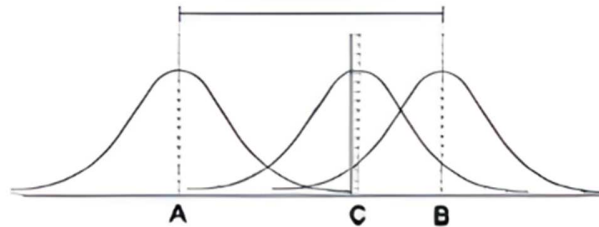


Figura 3.3. Reproducibilidad (Paisan & Moret, 2010).

Método de análisis de varianzas ANOVA

El método de análisis de varianzas ANOVA es un método mediante el cual se puede realizar un estudio de repetibilidad y reproducibilidad, este se basa en la metodología estadística utilizada en el diseño de experimentos.

Tanto el método de rangos como el método ANOVA ambos son adecuados para cualquier sistema de medición, la diferencia entre los dos métodos radica en que el método ANOVA permite comprobar la existencia de una interacción operador muestra como una nueva fuente de incertidumbre (Barrentine, 2003).

La tabla ANOVA para un sistema de medición es la siguiente, mediante sus elementos podemos calcular la incertidumbre de repetibilidad, reproducibilidad y la posible interacción:

Tabla 1.1. Tabla ANOVA (Barrentine, 2003).

FUENTES DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	F	P
OPERADOR	SSA	a-1	MSA	MSA/MSE	$P(F_{A,a-1,ab(n-1)})$
PARTES	SSB	b-1	MSB	MSB/MSE	$P(F_{B,b-1,ab(n-1)})$
INTERACCIÓN	SSAB	$(a-1)(b-1)$	MSAB	MSAB/MSE	$P(F_{AB,(a-1)(b-1),ab(n-1)})$
ERROR	SSE	$ab(n-1)$	MSE		
TOTAL	SST	N-1			

Donde:

- a es el número de operadores.
- b es el número de partes o muestras.
- n es el número de medidas de cada operador por cada parte
- N es el número total de observaciones.
- F es el estadístico correspondiente a la distribución F.
- P es el factor P obtenido mediante F y los grados de libertad.

Incertidumbre de medida

Según la norma ISO 2056 la incertidumbre de medida: “Es un parámetro que se encuentra asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando” (INEN/ISO, 1996).

Identificación de fuentes de incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre son los factores relacionados con la medición que provocan variación en la medida como, por ejemplo:

- Calibración del instrumento
- Incertidumbre del patrón
- Repetibilidad de medidas
- Reproducibilidad por variación en operarios, instrumentos, etc.
- Resolución (Lisintuña, 2018).

Evaluación de incertidumbre

Existen dos tipos de métodos mediante los cuales podemos evaluar la incertidumbre

- Evaluación tipo A

Esta se estima mediante el análisis de mediciones repetidas, en esta podemos hallar la media de los resultados con la siguiente formula:

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

Ecuación 1.1. Media (Rendón, 2018).

Donde:

- \bar{x} es la media de las observaciones.
- n es el número de observaciones.
- x_i son las observaciones realizadas.
- Y la dispersión mediante:

La dispersión:

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

Ecuación 1.2. Dispersión (Rendón, 2018).

Donde:

- $s(x)$ es la dispersión de las observaciones.
- n es el número de observaciones.
- x_i son las observaciones realizadas.
- \bar{x} es la media de las observaciones.

Y la incertidumbre estándar:

$$u(x) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}$$

Ecuación 1.3. Incertidumbre estándar (Rendón, 2018).

Donde:

- $u(x)$ es la incertidumbre estándar.
- $s(x)$ es la dispersión de las observaciones.
- n es el número de observaciones.
- La evaluación tipo B

Estas se obtienen del análisis de información externada la cual es pueden ser especificaciones de fabricante, experiencia o conocimiento del operador, la incertidumbre de factores obtenidas en libros o manuales como, por ejemplo:

- Incertidumbre del patrón: Esta es una incertidumbre proveniente de un certificado de calibración y se lo calcula mediante la formula

$$u(p) = \frac{U(p)}{k}$$

Ecuación 1.4. Incertidumbre del patrón (Rendón, 2018).

Donde:

- $u(p)$ es la incertidumbre del patrón.
- $U(p)$ incertidumbre expandida normalmente dada en el certificado de calibración.
- k factor de cobertura dado en el certificado de calibración.
 - Incertidumbre debido a la resolución: esta es propio del instrumento y se basa en la medida más pequeña que el dispositivo puede realizar la podemos calcular con la siguiente formula

$$u(d) = \frac{dx}{\sqrt{12}}$$

Ecuación 1.5. Incertidumbre de resolución (Rendón, 2018).

Donde:

- $u(d)$ es la incertidumbre de resolución.
- dx resolución del instrumento de medición .

Incertidumbre combinada

Esta resulta de la combinación del aporte de todas las fuentes de incertidumbre identificadas, la contribución de cada una de las fuentes se da mediante la incertidumbre estándar $u(x)$ y el coeficiente de sensibilidad c_i , el coeficiente de sensibilidad lo podemos obtener mediante la ecuación:

$$c_i = \frac{df(x)}{dx_i}$$

Ecuación 1.6. Coeficiente de sensibilidad (Rendón, 2018).

Donde:

- c_i es el coeficiente de sensibilidad.
- $f(x)$ función que define al mesurando.
- x_i son las observaciones realizadas.

La incertidumbre combinada finalmente se calcula

$$u_c(y)^2 = \sum_{i=1}^N c_i^2 * u(x_i)^2$$

Ecuación 1.7. Incertidumbre combinada. (Rendón, 2018).

Donde:

- $u_c(y)$ es la incertidumbre combinada.
- c_i es el coeficiente de sensibilidad.
- $u(x_i)$ es la incertidumbre estándar de cada fuente de incertidumbre.
- N es el número de fuentes de incertidumbre identificadas,

Factor de cobertura, k

Es un valor numérico el cual multiplica a la incertidumbre combinada con el fin de obtener la incertidumbre expandida. Esto se realiza debido a que la incertidumbre combinada representa el intervalo de variación correspondiente a una desviación estándar y dependiendo de la distribución con la cual se esté trabajando y el nivel de confianza que se desee se puede seleccionar el valor de k (Navidi, 2006).

Incertidumbre expandida

Este es el intervalo en el cual se encontrará el resultado de la medición con un nivel de confianza y se la calcula con la siguiente ecuación:

$$U = k * u_c(y)$$

Ecuación 1.8. Incertidumbre expandida. (Rendón, 2018).

Donde:

- U es la incertidumbre expandida.
- $u_c(y)$ es la incertidumbre combinada.
- k factor de cobertura.

Estimación de la incertidumbre

Al inicio la estimación de la incertidumbre es poco compleja, a continuación, se describe de forma resumida los pasos a realizar para tener una estimación de la incertidumbre de medida la misma asociada a un resultado de medida.

Paso 1. Detallar el mensurando. Especificar de manera ordenada sobre qué será medido, el mismo debe incluir la relación que hay entre el mensurando y las magnitudes de entrada correspondientes. Además, se debe colocar si es posible, las correcciones necesarias para los efectos sistemáticos. Mediante del procedimiento normalizado de trabajo o a través de otra descripción se debe dar la información de la especificación

Paso 2. Seleccionar las fuentes de incertidumbre y escribir las consideradas. Las diferentes fuentes que aporten a la incertidumbre de los parámetros que se explican en el Paso 1, juntamente con otras fuentes como las que son resultados de suposiciones químicas.

Paso 3. Cuantificar los respectivos componentes de la incertidumbre. Es necesario evaluar la magnitud que tendrán los elementos de la incertidumbre asociada a cada posible fuente para la incertidumbre. Con las diversas fuentes separadas por medio de datos de estudios de validación y otros, se puede estimar una contribución ideal a la incertidumbre, así es posible facilitar la evaluación de la incertidumbre ya que son necesarios datos verdaderos experimentales para la estimación confiable de la incertidumbre. Para poder considerar correctamente las fuentes de incertidumbre es necesario tener en cuenta los datos utilizados para las fuentes de incertidumbre y organizar experimentos juntamente con estudios adicionales.

Paso 4. Calcular la incertidumbre combinada. La información del paso 3 será considerada en diferentes contribuciones cuantificadas a la incertidumbre global, ya sea en conjunto con otras fuentes individuales o con efectos combinados de diversas fuentes. Para poder dar una incertidumbre estándar combinada, se unen según las normas necesarias desviaciones estándar que es la forma en la que se expresan las contribuciones. Para la incertidumbre expandida, es necesario aplicar el factor de cobertura apropiado (Eurolab, 2012).

Distribución normal

También llamada distribución de Gauss es la que describe de mejor manera los procesos de medición de lo observado; siendo la misma continua en vez de discreta, lo cual muestra a la función de la densidad de probabilidad con una gráfica simétrica en forma semejante a una campana.

La distribución normal tipificada o estándar es la distribución normal de $\mu = 0$ y $\sigma = 1$, las mismas representan la media y la varianza respectivamente. Para el cálculo de esta se puede utilizar tablas que facilitan este proceso, su función de densidad es:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Ecuación 1.9. Función de densidad de la distribución normal.

Donde:

- σ es la desviación estándar.
- σ^2 es la varianza.
- μ media de la población.
- x es la abscisa.

La tipificación es la forma por la cual se obtienen los intervalos de confianza. Donde una variable o magnitud Y que tiene una distribución según $N(\mu, \sigma)$, es una variable normal tipificada. El área bajo la curva significa la probabilidad que existe de encontrar un resultado en el intervalo obtenido.

Por la distribución normal tipificada de las tablas $N(0,1)$ se pueden obtener los intervalos de confianza (Seijas Macías, 2020).

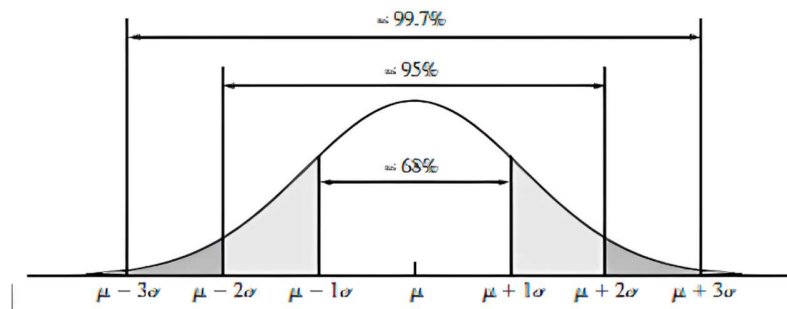


Figura 4.4. Distribución normal (Millones et al, 2018).

Distribución t-Student

La distribución t representa fenómenos que no siguen una distribución normal estándar debido a que el número de observaciones es pequeño, por lo cual un parámetro muy importante en ella son los grados de libertad,

Es una distribución útil cuando se quiere hacer una inferencia en una media poblacional y no se posee la desviación estándar poblacional, pero con la condición de que se considere que la distribución original se aproxima a la normalidad (Millones et al, 2018).

La distribución t es simétrica por lo cual guarda similitudes con una distribución normal estándar.

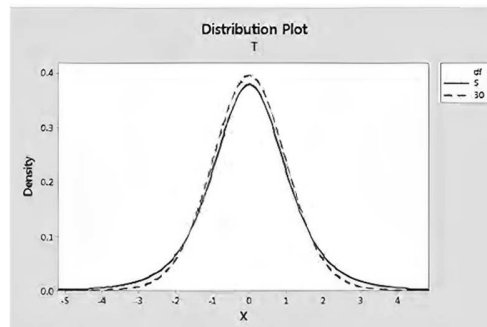


Figura 5.5. Distribución t-Student (Millones et al, 2018).

Distribución F

Es una distribución con mucha relevancia en la aplicación de inferencias en la estadística como en el análisis de varianzas. Presenta asimetría a la derecha y es parecida a la distribución ji-cuadrado, pero centrada a uno y no puede tomar valores negativos. Esta tiene dos parámetros principales que son los grados de libertad del numerador y denominador.

$$F = \frac{X_1/v_1}{X_2/v_2}$$

Ecuación 1.10. Distribución F.

Donde:

- X_1 y X_2 son variables independientes
- v_1 son los grados de libertad del numerador.
- v_2 son los grados de libertad del denominador.

La razón entre dos variables que siguen la distribución ji cuadrada con sus grados de libertad sigue una distribución estándar.

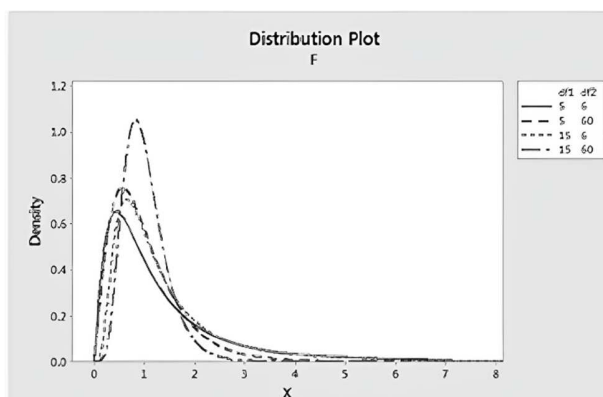


Figura 6.6. Distribución F de Fisher-Snedecor (Millones et al, 2018).

Prueba T para dos poblaciones

La prueba T es utilizada para comparar dos poblaciones, asumiendo que las ambas poblaciones son normales es decir que siguen una distribución normal por lo tanto son simétrica y se puede determinar una prueba de hipótesis y la distribución de esta.

Esta prueba paramétrica es muy útil para determinar si las medias de poblaciones son iguales o no. Por lo cual es aplicada cuando los valores de los datos son independientes, de dos poblaciones normales que serán elegidos de forma aleatoria (Navidi, 2006).

La fórmula estadística que se utiliza es:

$$t = \frac{(z - u_z)}{s(z)}$$

Ecuación 1.11. Prueba T para dos poblaciones (Navidi, 2006).

Donde:

- t es el estadístico t calculado.
- z media de la primera población.
- u_z media de la segunda población.
- $s(z)$ es la varianza de las poblaciones.

Prueba T para dos muestras relacionadas

La prueba T para muestras relacionadas se utiliza cuando es estudio se analiza dos observaciones dentro del mismo elemento de manera arbitraria, esta normalmente sirve para analizar si existen diferencias entre las mediciones.

Para esta prueba analizamos la diferencia entre las mediciones.

Tabla 2.2. Tabla para prueba T de muestras relacionadas (Fuente: propia)

NUMERO DE MEDICIONES	a	b	d
1	a1	b1	d1=a1-b1
2	a2	b2	d2=a2-b2
...
n	an	bn	dn=an-bn

Para calcular el estadístico t ocupamos la formula:

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d/\sqrt{n}}$$

Ecuación 1.12. Estadístico t.(Devore, 2010)

Donde:

\bar{d} es la media de las diferencias.

s_d es la desviación estándar de las diferencias.

n es el número de observaciones realizadas.

Como podemos observar el análisis se realiza sobre la diferencia que existe entre las observaciones y no sobre las observaciones realizadas directamente.(Devore, 2010)

NTE INEN-ISO/IEC 17025: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración

El objetivo de la presente normativa es el generar confianza en los laboratorios, esta esta principalmente conformada con los requisitos mediante los cuales los laboratorios pueden demostrar su competencia y la validez de sus resultados.

Esta norma exige a los laboratorios que planifiquen e implementes actividades con el fin de abordar sus riesgos y oportunidades, creando una buena base para mejorar la eficacia de su sistema de gestión, mejorar sus resultados y evitar efectos negativos, la aplicación de la norma facilita el trabajo entre un laboratorio y otras instituciones con la transferencia de información y experiencia así como con normalización de procedimientos para facilitar la aceptación de resultados entre laboratorios que cumplen con la norma.

Dentro del texto encontramos el objetivo y campos de aplicación, referencias normativas, términos y definiciones, requisitos generales, requisitos relativo a la estructura, requisitos relativo a los recursos, requisitos del proceso y requisitos del sistema de gestión.

Dentro de los requisitos técnicos podemos encontrar la evaluación de incertidumbre de medición la cual nos dice que cada laboratorio debe poder identificar y evaluar todas las fuentes que contribuyen con la incertidumbre de medición.

Así mismo como otro requisito técnico se encuentra el aseguramiento de la validez de los resultados la cual indica que el laboratorio debe contar con un procedimiento para validar los resultados con la aplicación de diferentes técnicas estadísticas, entre la que tenemos ensayos interlaboratorio que sirven para analizar, controlar y si es posible mejorar los procesos dentro del laboratorio. De ser el caso que los resultados están fuera de criterios predefinidos se debe tomar las acciones correspondientes para evitar que el laboratorio produzca resultados incorrectos (INEN/ISO, 2018).

ASTM E1251-17a: Análisis de aluminio y aleaciones de aluminio por espectrometría de emisión atómica por chispa.

Esta norma describe el método que los laboratorios deben utilizar para analizar muestras de aluminio y sus aleaciones mediante espectrometría de emisión atómica por chispa. Las posibles especímenes a utilizar pueden tener forma de disco, lamina, placa, extrusión o cualquier otra forma la cual tenga una superficie apta para el análisis. Se tiene que tomar en cuenta que la muestra a analizar sea adecuada para evitar calentamientos y que se puedan obtener superficies planas y limpias.

En este documento podemos encontrar el alcance de la norma, los documentos los cuales son mencionados dentro de esta norma, la terminología utilizada, un resumen acerca del método y demás información referente al método (ASTM, 2015).

ASTM E716-16: Practicas estandarizadas para muestro y preparación de muestras de aluminio y aleaciones de aluminio para la determinación de la composición química por espectrometría de emisión atómica por chispa.

La presente norma describe las prácticas y procedimientos a tomar para producir muestras adecuadas en aluminio o aleaciones de aluminio para poder obtener análisis cualitativos en el análisis de composición química por espectrometría de emisión atómica por chispa.

La probeta depende del estado en el que se tenga el material estos pueden ser fundiciones, productos fabricados o fundiciones de aluminio silicio hiper eutectoide.

Dentro de las muestras obtenidas de productos ya fabricados podemos encontrar el análisis directo el cual no requiere realizar un probeta mediante fundición, para obtener la muestra se debe seguir las siguientes condiciones:

- La muestra debe tener suficiente masa para evitar sobrecalentamientos y una superficie suficientemente amplia.
- Se recomienda maquinar un mínimo de 0.8 mm o un cuarto del espesor de la probeta si este es menor a 0.8 mm.
- La superficie obtenida debe ser lo suficientemente amplia y plana para poderse alinear de manera correcta con la mesa de trabajo del espectrómetro (ASTM, 2013).

Espectrometría

La espectrometría es una técnica analítica la cual mide las masas moleculares de compuestos individuales o átomos convirtiéndolos en iones cargados, mediante esta se puede obtener la estructura de las moléculas además de proveer de información extra como la energía de ionización, entalpia de las reacciones, entre otras (Dass, 2007).

Espectro electromagnético

Las ondas electromagnéticas se pueden caracterizar por longitud de onda y frecuencia, el espectro electromagnético es una representación donde podemos apreciar la variación entre estas dos características de manera secuencial, en la siguiente figura podemos apreciar la zona más común del espectro (YOUNG et al, 2009).

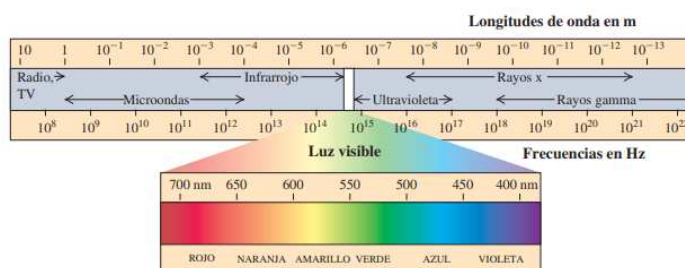


Figura 1.7. Espectro electromagnético (YOUNG et al, 2009).

Principio de funcionamiento del espectrómetro de chispa

El espectrómetro de chispa funciona en base a la absorción de energía y la emisión de luz dado el modelo atómico de Bohr en el cual se describen diferentes niveles de

energía donde pueden estar ubicados los electrones y la configuración electrónica de cada elemento.

La absorción se da mediante el aumento de temperatura, esta energía térmica es absorbida por el átomo lo que produce un movimiento de electrones a niveles superiores de energía, lo que produce un estado excitado del átomo.

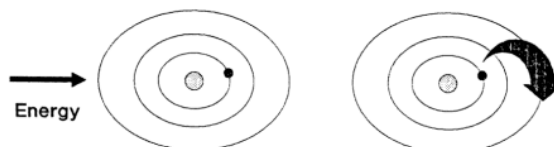


Figura 1.8. Absorción (Thomsen, 1996).

Un electrón excitado es inestable lo que significa que volverá a su estado inicial, al momento que este vuelve libera energía en forma de luz.



Figura 1.9. Emisión (YOUNG et al, 2009).

La energía absorbida y la luz emitida se relacionan mediante la ley de Planck:

$$E(f) - E(i) = \frac{hc}{\lambda}$$

Ecuación 1.13 Ley de Planck (Thomsen, 1996).

Debido a la configuración electrónica de cada elemento la cantidad de energía de excitación será diferente y mediante la absorción y emisión se la podrá relacionar la luz que emita con su composición química (Thomsen, 1996).

Espectrómetro de chispa Q2 ION

El espectrómetro de chispa BRUKER Q2 ION versión de escritorio funciona mediante una descarga eléctrica por medio de una chispa, esta evapora la superficie de las muestras energizando átomos y estos a su vez emitiendo luz, esta pasa a través de un canal de luz que lo guía a un sistema óptico, aquí la luz se dispersa y es analizada a través el espectro

atómico de los elementos. Finalmente, este reporta los datos al computador conectado.(Elemental, n.d.)

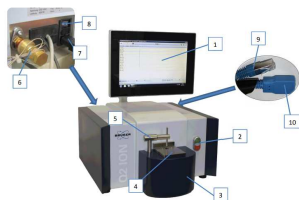


Figura 1.10. Espectrómetro de chispa Q2 ION (Elemental, n.d.)

Tabla 3.3. Partes del espectrómetro (Elemental, n.d.)

Nr.	Descripción
1	Panel de control, PC
2	Botón de inicio/pausa
3	Cubierta de la cámara de chispa
4	Platina de soporte de chispa
5	Abrazadera para la muestra
6	Entrada de argón
7	Entrada del cable de poder
8	Botón de encendido de la máquina
9	Puerto ethernet
10	Puerto USB

2. METODOLOGÍA

En el presente trabajo se utilizará un enfoque cualitativo con una investigación experimental ya que el objetivo principal se relaciona con el requisito de la norma ISO 17025 correspondiente a la estimación de la incertidumbre en la condición actual del espectrómetro de chispa del laboratorio de fundición de la Escuela Politécnica Nacional.

2.1 Probetas

El espectrómetro de chispa tiene la capacidad de identificar 22 elementos: Si, Fe, Cu, Mn, Cr, Ni, Zn, Ti, Pb, Sn, V, Sr, Zr, Cd, Co, B, Ag, Bi, Ca, Li y Al. El funcionamiento del espectrómetro nos dice que cada elemento produce un espectro de luz diferente el cual permite al espectrómetro identificarlo mediante el sistema óptico interno.

Debido a la disponibilidad de materiales en el laboratorio se ha decidido realizar probetas de aluminio a partir de un eje circular que se encontraba almacenado en el laboratorio de fundición por lo que el muestreo utilizado es por conveniencia, esto es posible debido a que el objetivo del trabajo es el análisis del laboratorio más no de las características del material.

El eje tiene un diámetro de cincuenta milímetros y es de un largo aproximado de cuarenta centímetros por lo que se procede a realizar probetas de quince milímetros de espesor.

Para la fabricación de las probetas se utilizó la norma ASTM E716-16, inicialmente se retiró quince milímetros del extremo del eje y posteriormente se procede a recortar diez probetas de diecisiete milímetros en la sierra de cinta horizontal.



Figura 2.1. Elaboración de las probetas (Fuente: propia).

Finalmente se maquina un milímetro por cada lado de la superficie obteniendo un acabado superficial adecuado. Cada probeta fue identificada con un número del uno al diez, en el

ensayo de repetibilidad y reproducibilidad se codifico los reportes con las iniciales del operador el numero de medida y finalmente el número de probeta.

Por ejemplo, el código OS1_M7 corresponde a Oscar Sotomayor medida uno probeta siete.

Mientras que para el ensayo interlaboratorio de utilizo como código el numero de muestra, el lado superior corresponde al número uno e inferior al numero dos, mientras que la medición realizada en el lado corresponde a una letra mayúscula siendo A el primer la primera medición, B la segunda, C la tercera y D la cuarta.

Por ejemplo, el código M4-1-B corresponde a la probeta número cuatro lado superior segunda medición.



Figura 2.2. Probetas de aluminio (Fuente: propia).

2.2 Diagrama de Flujo

Basándonos en los objetivos del presente proyecto se estructuró una serie de actividades detalladas en el siguiente diagrama de flujo:

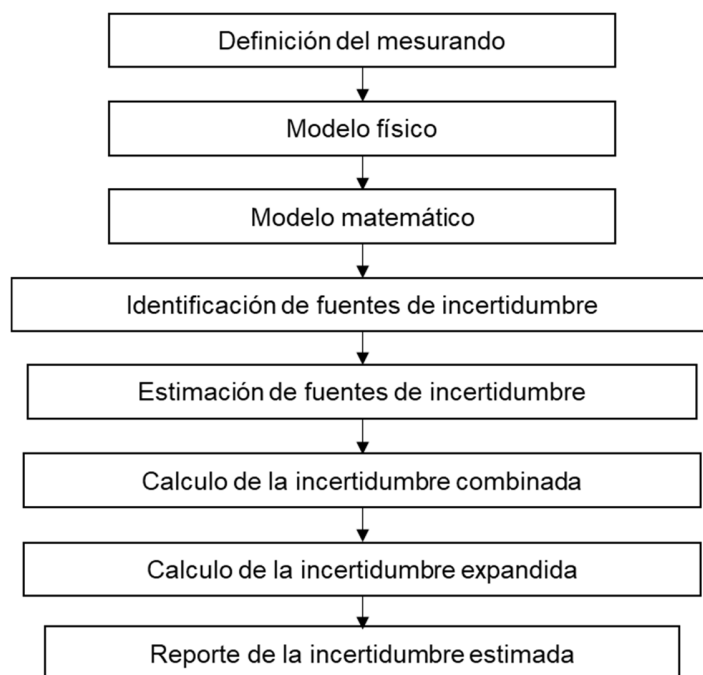


Figura 2.3. Diagrama de flujo para la estimación de la incertidumbre del espectrómetro de chispa (Fuente: propia).

2.3 Definición del mesurando

El espectrómetro de chispa del laboratorio de fundición analiza metales en estado sólido y reporta la composición química de la muestra.

Bruker Analysis Report



Sample: MM1-M1

Analysis Time: 24.11.2022 11:17:03

Method: Al100

	Si [%]	Fe [%]	Cu [%]	Mn [%]	Mg [%]
∅	1,147	0,220	0,049	0,383	0,908
	Cr [%]	Ni [%]	Zn [%]	Ti [%]	Pb [%]
∅	0,096	<0,0050	0,019	0,028	<0,050
	Sn [%]	V [%]	Sr [%]	Zr [%]	Cd [%]
∅	<0,0050	0,0054	0,0021	0,0071	<0,0050
	Co [%]	B [%]	Ag [%]	Bi [%]	Ca [%]
∅	<0,0030	<0,0010	<0,0010	0,0072	<0,0010
	Li [%]	Al [%]			
∅	<0,300	97,10			

Figura 2.4. Reporte de la composición de una probeta de aluminio (Fuente: propia).

Las muestras analizadas son de aluminio por lo que son los componentes principales para analizarse, elementos como hierro, cobre, manganeso y magnesio son elementos secundarios y contaminantes por lo que son de interés también.

Como conclusión podemos definir al porcentaje de aluminio, silicio, magnesio y hierro como el mesurando.

2.4 Modelo físico

Debido al funcionamiento previamente analizado sabemos que la medición del porcentaje de concentración depende directamente de las propiedades de la luz emitida por los átomos posterior a que hayan sido excitados por lo que podemos establecer el modelo físico como:

$$w_x = f(I_x)$$

Ecuación2.1. Modelo físico del espectrómetro de chispa (Ávila et al, 2018).

Donde:

w_x es el porcentaje de concentración del elemento analizado.

I_x es la intensidad de luz emitida.

2.5 Modelo matemático

La concentración de los elementos en estudios elaborados en el laboratorio son el resultado de técnicas estadísticas realizadas a un número n de observaciones.

$$w_x = \bar{w}_x + \sum_{i=1}^m u_i$$

Ecuación2.2. Modelo matemático de medición (Ávila et al, 2018).

Donde:

w_x es el porcentaje de concentración del elemento analizado.

\bar{w}_x es la media de las observaciones realizadas

$\sum_{i=1}^m u_i$ es la suma de todas las variaciones existentes en el proceso.

2.6 Identificación de fuentes de incertidumbre

A partir del método de medición y el modelo utilizado podemos identificar fuentes de incertidumbre a tener en consideración.

Modelo de medición

Como se analizó en el punto 2.5 el modelo de medición se basa en la repetición de medición se basa en la realización de múltiples observaciones y el reporte de la media con la incertidumbre adecuada, basándonos en este modelo podemos encontrar fuentes de incertidumbre como:

- Homogeneidad de la muestra: el muestreo utilizado fue a conveniencia, partimos de un eje de aluminio por lo que la homogeneidad de la muestra no es un factor considerable en la incertidumbre.
- Variaciones en la superficie de la muestra: puede existir variaciones en la superficie, aun así en el método utilizado se diferencia las variaciones en las partes, aun así esta incertidumbre no es de importancia en el presente estudio.
- Variaciones debido al analista: al tener observaciones repetidas los datos pueden variar debido al operador encargado de las mediciones por lo que esta es una variable muy importante, esta se puede cuantificar mediante la reproducibilidad.

Método de ensayo

Con el método de ensayo nos referimos al proceso el cual se utiliza para obtener información de la muestra, en este caso el método se encuentra establecido en el manual de usuario del espectrómetro de chispa, a continuación, mencionaremos de manera simplificada el proceso utilizado:

1. Se encienden el espectrómetro así como el computador conectado a este y se abre el taque de argón.



Figura 2.5. Tanques de argón (Fuente: propia).

2. Se purga el equipo tres veces realizando la conexiones adecuadas en el espectrómetro.



Figura 2.6. Conexiones para purgar el equipo (Fuente: propia).

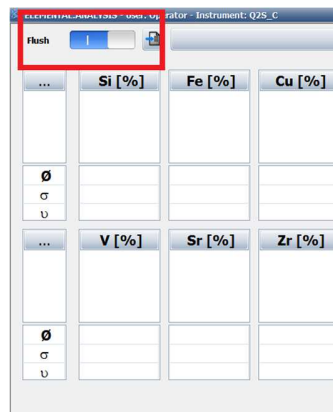


Figura 2.7. Botón de purga activado (Fuente: propia).

3. Se realiza un análisis al patrón del material a utilizar, este debe marcar un porcentaje mayor al 95% de caso contrario no se puede realizar el análisis.



Figura 2.8. Patrón de aluminio (Fuente: propia).

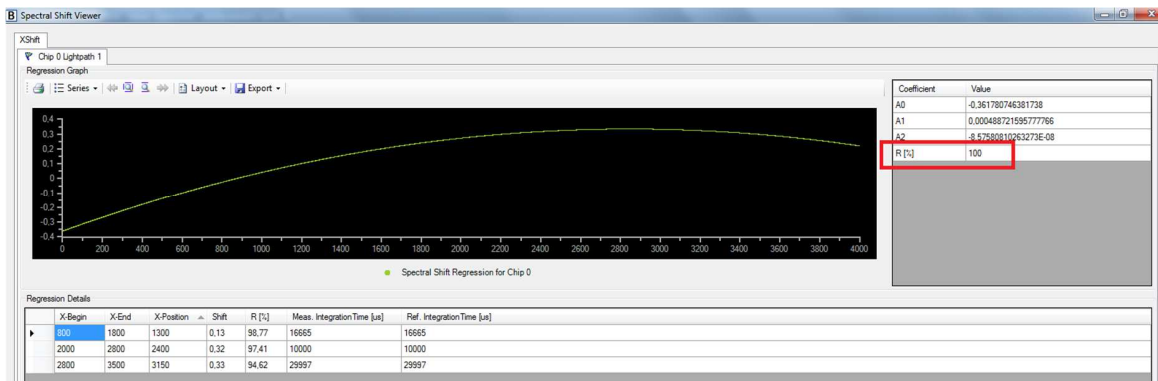


Figura 2.9. Medida del patrón de aluminio (Fuente: propia).

- Se selecciona el método adecuado dentro del software en el computador dependiendo del material, de no conocer este, se puede utilizar la orientación en el programa.



Figura 2.10. Métodos para muestras de aluminio (Fuente: propia).

5. Se limpia el electrodo y la superficie de la mesa y se ubica la probeta la cual debe tener su superficie limpia, se pone la abrazadera sobre la muestra y se inicia el proceso de medición.



Figura 2.11. Preparación del equipo (Elemental, n.d.)

6. Se identifica el reporte obtenido mediante un código el cual puede estar conformado por la identificación de la muestra, el operador y cualquier otra información necesaria y se exporta al computador.

Bruker Analysis Report



Sample: **LH3-M3**
Analysis Time: 24.11.2022 18:02:21

Method: Al100

Figura 2.12. Código de identificación de la muestra en informe.
(Fuente: propia).

Dentro de las fuentes de incertidumbre dentro del método de ensayo podemos encontrar:

- Variaciones debido al instrumento de medida: efectos debido al estado físico así como la calibración del equipo producirán variaciones por lo que es importante tomar en cuenta estas dentro de la incertidumbre, estas las podemos calcular mediante la reproducibilidad.
- Variaciones debido a factores ambientales: el funcionamiento del espectrómetro involucra altas temperaturas y la evaporación de la superficie de la probeta y de una atmosfera inerte de argón además de que el

espectrómetro de chispa se encuentra dentro del laboratorio de fundición dentro del cual no existen variaciones considerables en los factores ambientales por lo que no se los tomara en cuenta como una fuente de incertidumbre.

Interacción

Al momento de realizar las mediciones es posible que exista una interacción ente la muestra y el operador, esta se puede dar debido a que el operador identificar la muestra que está midiendo, de manera voluntario o involuntaria puede tomar acciones que afecten a la medida y que produzcan variación en el resultado, para saber si existe interacción y de ser el caso calcularla se debe realizar un estudio de repetibilidad y reproducibilidad por el método ANOVA.

Error de resolución

En el informe que reporta el espectrómetro dependiendo de la concentración del elemento el valor tiene diferentes resolución por lo que se debe calcular de manera adecuada para cada elemento.

2.7 Estimación de fuentes de incertidumbre

De la identificación de fuentes de incertidumbre del punto 2.6 se obtuvo que las fuentes a cuantificar son la repetibilidad, la reproducibilidad, interacción de existir y la resolución. Para cuantificar la repetibilidad y reproducibilidad se realizará un estudio con el método ANOVA y para cuantificar la incertidumbre de resolución se utilizará un análisis del tipo B mencionado previamente en el punto 1.4

Se utilizará un nivel de significancia de 95% para considerar si la interacción es relevante o no en el estudio.

Método de análisis de varianza ANOVA

En el estudio de repetibilidad y reproducibilidad por el método ANOVA inicialmente debemos tabular los datos obtenidos y realizar las sumatorias de la siguiente manera, sumamos las tres medidas tomadas por cada operador de cada muestra totales T_{ij} , sumamos los diez totales T_{jk} de cada operador para obtener totales x_i y finalmente sumamos las nueve medidas que se realizaron a cada muestra por parte de los tres operadores para obtener totales T_{ik} .

Operador	Medida	Muestra										Totales Tjk
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	1	97,06	96,86	96,97	97,06	97,06	96,98	97,03	97,08	97,05	97,06	2911,56
	2	97,07	97,03	97,12	97,05	97,08	97,07	97,14	97,09	97,11	97,05	
	3	97,07	97,05	97,04	97,11	97,02	97,10	97,03	97,06	97,05	97,01	
	Totales Tij	291,20	290,94	291,13	291,22	291,16	291,15	291,20	291,23	291,21	291,12	
2	1	97,02	97,04	96,97	97,03	97,09	97,00	97,02	97,02	97,03	97,00	2910,65
	2	97,01	97,05	97,06	97,05	97,02	96,98	97,02	97,05	97,02	97,05	
	3	96,99	97,03	97,01	97,01	97,02	97,00	96,98	97,02	97,05	97,01	
	Totales Xij	291,02	291,12	291,04	291,09	291,13	290,98	291,02	291,09	291,10	291,06	
3	1	96,88	96,98	96,85	96,94	96,90	97,00	96,96	96,94	96,95	96,89	2909,62
	2	96,99	97,06	97,03	96,96	97,00	97,04	97,01	97,05	97,06	96,99	
	3	97,03	96,98	97,00	97,03	97,00	97,03	96,98	97,02	97,01	97,06	
	Totales Xij	290,90	291,02	290,88	290,93	290,90	291,07	290,95	291,01	291,02	290,94	
Totales Tjk	873,12	873,08	873,05	873,24	873,19	873,20	873,17	873,33	873,33	873,12	8731,83	

Figura 2.13. Datos obtenidos tabulados (Fuente: propia).

Después realizamos la tabla ANOVA calculado la suma de cuadrados con las siguientes formulas.

Tabla 2.1. Tabla ANOVA (Barrentine, 2003).

FUENTES DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	F	P
OPERADOR	SSA	a-1	MSA	MSA/MSE	$P(F_{A,a-1,ab(n-1)})$
PARTES	SSB	b-1	MSB	MSB/MSE	$P(F_{B,b-1,ab(n-1)})$
INTERACCIÓN	SSAB	(a-1)(b-1)	MSAB	MSAB/MSE	$P(F_{AB,(a-1)(b-1),ab(n-1)})$
ERROR	SSE	ab(n-1)	MSE		
TOTAL	SST	N-1			

Donde:

- a es el número de operadores.
- b es el número de partes o muestras.
- n es el número de medidas de cada operador por cada parte

Primero calculamos la suma total de todos los datos:

$$T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n x_{ijk}$$

Ecuación 2.3. Suma total (Botero et al, 2007).

Donde

- X_{ijk} son todos los datos obtenidos.

Después calculamos la suma del cuadrado de todos los datos:

$$T_x^2 = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n x_{ijk}^2$$

Ecuación 2.4. Suma de cuadrado de todos los datos (Botero et al, 2007).

Donde

- X_{ijk} son todos los datos obtenidos.

Después calculamos la suma de los cuadrado de los totales de las combinaciones:

$$T_c^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b T_{ij}^2$$

Ecuación 2.5. Suma de cuadrados de las combinaciones (Botero et al, 2007).

Donde

- T_{ij} son la suma de los datos de cada parte por cada operador.

Después calculamos la suma de los cuadrados de los totales del factor 1:

$$T_1^2 = \frac{1}{bn} \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n T_{jk}^2$$

Ecuación 2.6. Suma de cuadrados de los totales del factor 1 (Botero et al, 2007).

Donde

- T_{jk} son la suma de los datos de cada operador.

Después calculamos la suma de los cuadrados de los totales del factor 2:

$$T_2^2 = \frac{1}{an} \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n T_{ik}^2$$

Ecuación 2.7. Suma de cuadrados de los totales del factor 2 (Botero et al, 2007).

Donde

- T_{jk} son la suma de los datos de cada parte o muestra.

Finalmente calculamos las sumas de los cuadrados:

$$SSA = T_1^2 - \frac{T}{N}$$

Ecuación 2.8. Suma de cuadrados del factor 1 (Botero et al, 2007).

$$SSB = T_2^2 - \frac{T}{N}$$

Ecuación 2.9. Suma de cuadrados factor 2 (Botero et al, 2007).

$$SSAB = T_C^2 + \frac{T}{N} - T_1^2 - T_2^2$$

Ecuación 2.10. Suma de cuadrados de la interacción (Botero et al, 2007).

$$SSE = T_x^2 - T_C^2$$

Ecuación 2.11. Suma de cuadrados del error (Botero et al, 2007).

$$SST = T_x^2 - \frac{T}{N}$$

Ecuación 2.12. Suma de cuadrados total (Botero et al, 2007).

Una vez completada la tabla Anova procedemos a comparar el factor P de la interacción con la significancia para saber si esta se la considerara como una fuente de incertidumbre o no tomando ce cuenta los siguientes casos:

- **Si P > 0.05 (significancia)**

La interacción no será tomada en cuenta como una fuente de incertidumbre, entonces la incertidumbres se calcularán con las siguientes formulas:

$$MS_{Pool} = \frac{SSE + SSAB}{N - a - b + 1}$$

Ecuación 2.13. Media de combinación de cuadrados (Hicks, 1982).

La repetibilidad o incertidumbre por el equipo:

$$u_{equipo} = \sqrt{MS_{Pool}}$$

Ecuación 2.14. Incertidumbre del equipo (Hicks, 1982).

La reproducibilidad o incertidumbre por operador:

$$u_{operador} = \sqrt{\frac{MSA - MS_{pool}}{bn}}$$

Ecuación 2.15. Incertidumbre por operador (Hicks, 1982).

- **Si $P < 0.05$ (significancia)**

La interacción si será tomada en cuenta como una fuente de incertidumbre, entonces la incertidumbres se calcularán con las siguientes formulas:

La repetibilidad o incertidumbre por el equipo:

$$u_{equipo} = \sqrt{MSE}$$

Ecuación 2.16. Incertidumbre del equipo (Botero et al, 2007).

La reproducibilidad o incertidumbre por operador:

$$u_{operador} = \sqrt{\frac{MSA - MSAB}{bn}}$$

Ecuación 2.17. Incertidumbre por operador (Botero et al, 2007).

La incertidumbre por la interacción operador parte:

$$u_{interacción} = \sqrt{\frac{MSAB - MSE}{n}}$$

Ecuación 2.18. Incertidumbre por interacción.(Botero et al, 2007).

Incertidumbre por resolución

Se calcula tomando en cuenta la resolución de las medidas, es decir la unidad más pequeña que el equipo es capaz de medir.

$$u(d) = \frac{dx}{\sqrt{12}}$$

Ecuación 2.19. Incertidumbre por resolución (Pérez, 2012).

2.8 Cálculo de incertidumbre combinada

Una vez que se estimaron las fuentes de incertidumbres se obtiene la incertidumbre combinada mediante la formula:

$$u_c(y)^2 = \sum_{i=1}^N c_i^2 * u(x_i)^2$$

Ecuación 2.20. Incertidumbre combinada (Pérez, 2012).

Para poder aplicar la formula debemos calcular los coeficientes de sensibilidad para cada fuente de incertidumbre, mediante el modelo matemático expresamos la relación funcional de las medidas:

$$w_x = \bar{w}_x + \sum_{i=1}^m u_i$$

Ecuación 2.21. Modelo matemático de la medición (Botero et al, 2007).

Entonces analizamos los coeficientes

$$c_i = \frac{df(x)}{dx_i}$$

Ecuación 2.22. Coeficientes de sensibilidad (Morales et al, 2012).

Tabla 2.2. Coeficientes de sensibilidad (Fuente: propia).

u_i	c_i
u_operador	1
u_equipo	1
u_interacción	1
u_resolucion	1

Entonces podemos calcular la incertidumbre combinada como:

$$u_c = \sqrt{u_{operador}^2 + u_{equipo}^2 + u_{interacción}^2 + u_{resolución}^2}$$

Ecuación 2.23. Incertidumbre combinada de la medición (Morales et al, 2012).

2.9 Cálculo de incertidumbre expandida

Finalmente, para poder expresar como resultado un rango donde se pueda encontrar la parte deseada de la distribución de las medidas atribuidas al mesurando debemos calcular la incertidumbre expandida.

$$U = k * u_c(y)$$

Ecuación 2.24. Incertidumbre expandida (Pérez, 2012).

Como podemos notar necesitamos multiplicar la incertidumbre combinada por un factor de cobertura k el cual depende de la parte deseada de la distribución que se desea abarcar, para este estudio se abarcará el 95% por lo que k será 1,96.

$$U = 1.96 * u_c(y)$$

Ecuación 2.25. Incertidumbre expandida para un 95%de certeza.

2.10 Ejemplo de cálculo

Elaboraremos el procedimiento del cálculo para el elemento principal de las probetas que es el aluminio.

- Tabulamos los datos medidos.

Operador	Medida	Muestra										Totales Tjk
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	1	97,06	96,86	96,97	97,06	97,06	96,98	97,03	97,08	97,05	97,06	2911,56
	2	97,07	97,03	97,12	97,05	97,08	97,07	97,14	97,09	97,11	97,05	
	3	97,07	97,05	97,04	97,11	97,02	97,10	97,03	97,06	97,05	97,01	
	Totales Tij	291,20	290,94	291,13	291,22	291,16	291,15	291,20	291,23	291,21	291,12	
2	1	97,02	97,04	96,97	97,03	97,09	97,00	97,02	97,02	97,03	97,00	2910,65
	2	97,01	97,05	97,06	97,05	97,02	96,98	97,02	97,05	97,02	97,05	
	3	96,99	97,03	97,01	97,01	97,02	97,00	96,98	97,02	97,05	97,01	
	Totales Xij	291,02	291,12	291,04	291,09	291,13	290,98	291,02	291,09	291,10	291,06	
3	1	96,88	96,98	96,85	96,94	96,90	97,00	96,96	96,94	96,95	96,89	2909,62
	2	96,99	97,06	97,03	96,96	97,00	97,04	97,01	97,05	97,06	96,99	
	3	97,03	96,98	97,00	97,03	97,00	97,03	96,98	97,02	97,01	97,06	
	Totales Xij	290,90	291,02	290,88	290,93	290,90	291,07	290,95	291,01	291,02	290,94	
Totales Tik	873,12	873,08	873,05	873,24	873,19	873,20	873,17	873,33	873,33	873,12	8731,83	

Figura 2.14. Datos de concentración de aluminio tabulados (Fuente: propia).

Tabla 2.3. Parámetros y totales (Fuente: propia).

Parámetros del estudio	Valor	Totales calculados	Valor
a	3	T	8731,830
b	10	TX2	847165,306
n	3	TC2	847165,161
N	90	T12	847165,120
		T22	847165,066

Tabla 2.4. Tabla ANOVA (Fuente: propia).

FUENTES DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	SS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	MS	F	P
OPERADOR	SSA	0,062806666	2,0000000	MSA	0,0314	12,98254471	0,0000206
PARTES	SSB	0,009245555	9,0000000	MSB	0,0010	0,424692478	0,916768454
INTERACCIÓN	SSAB	0,031904444	18,0000000	MSAB	0,0018	0,732761696	0,764371755
ERROR	SSE	0,145	60,0000000	MSE	0,0024		
TOTAL	SST	0,24909	89,0000000				

Comparamos P de la interacción:

$$P = 0.7643$$

Si $P > 0.05$ (significancia) por lo que la interacción no será tomada como una fuente de incertidumbre y calculamos.

Tabla 2.5. Incertidumbres calculados por el método Anova (Fuente: propia).

ANOVA	
EV (u_equipo)	0,047641527
AV (u_operador)	0,031162808

Calculamos la incertidumbre por resolución

$$u_{resolución} = \frac{dx}{\sqrt{12}}$$

Ecuación 2.26. Incertidumbre por resolución para aluminio (Pérez, 2012).

$$u_{resolución} = \frac{0,01}{\sqrt{12}} = 0,0028$$

Calculamos la incertidumbre combinada:

$$u_c = \sqrt{u_{operador}^2 + u_{equipo}^2 + u_{resolución}^2}$$

Ecuación 2.27. Incertidumbre combinada. (Fuente: propia).

$$u_c = \sqrt{0,03116^2 + 0,04764^2 + 0,0028^2}$$

$$u_c = 0,0256$$

Finalmente calculamos la incertidumbre expandida:

$$U = k * u_c(y)$$

Ecuación 2.28. Incertidumbre expandida (Rendón, 2018).

$$U = 1.96 * 0.0256$$

$$U = 0.0501$$

2.11 Ensayo interlaboratorio

Para realizar el ensayo interlaboratorio se realizará una prueba t de Student, se utilizan cinco probetas de las diez fabricadas, se tomará cuatro lecturas por cada lado de cada probeta para tener un total de cuarenta datos. Los laboratorios a comparar con el Laboratorio de Fundición de la Facultad de Ingeniería Mecánica con el laboratorio de Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional.

Planteamos una hipótesis nula la cual es que las mediciones realizadas en los laboratorios son iguales.

$$H_0: \mu_d = 0$$

Ecuación 2.29. Hipótesis nula.(Devore, 2010)

Donde:

H_0 es la hipótesis nula

μ_d es la diferencia entre las mediciones.

Y una hipótesis alternativa la cual es que las mediciones realizadas en los laboratorios NO son iguales.

$$H_a: \mu_d \neq 0$$

Ecuación 2.30. Hipótesis alternativa.(Devore, 2010)

Donde:

H_a es la hipótesis alternativa

μ_d es la diferencia entre las mediciones.

Se establecerá el valor de significancia de la prueba, en este caso se desea una confiabilidad de 95% por lo que la significancia será de 0.05

Posteriormente aplicaremos la fórmula de la prueba t de Student muestras relacionadas.

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d/\sqrt{n}}$$

Ecuación 2.30. Estadístico t.(Devore, 2010)

Donde:

\bar{d} es la media de las diferencias.

s_d es la desviación estándar de las diferencias.

n es el número de mediciones realizadas en cada laboratorio, en el estudio 40.

Con el factor t y los grados de libertad que en el estudio son 39 obtendremos p, el cual será comparado con la significancia, si esta es menor se rechazara la hipótesis nula y se aceptara la hipótesis alternativa, de caso contraria se fallara en rechazar la hipótesis nula.

Ejemplo de calculo

Tabla 2.6. Concentración de Aluminio en las probetas (Fuente: propia).

NUMERO DE MEDICIONES	MEDICIONES LABORATORIO DE FUNDICION	MEDICIONES DEMEX	DIFERENCIA
1	97,090	97,090	0,000
2	97,090	97,090	0,000
3	97,150	97,030	-0,120
4	97,080	97,080	0,000
5	97,120	97,110	-0,010
6	97,070	97,110	0,040
7	97,050	97,100	0,050
8	97,040	97,100	0,060
9	97,160	97,140	-0,020
10	97,070	97,050	-0,020
11	97,020	97,080	0,060
12	97,080	97,080	0,000
13	97,100	97,090	-0,010
14	97,080	97,130	0,050
15	97,050	97,100	0,050

16	97,090	97,090	0,000
17	97,070	97,060	-0,010
18	97,030	97,090	0,060
19	97,060	97,100	0,040
20	97,100	97,010	-0,090
21	97,110	97,100	-0,010
22	97,080	97,080	0,000
23	97,120	97,070	-0,050
24	97,070	97,070	0,000
25	97,070	97,050	-0,020
26	97,050	97,080	0,030
27	97,110	97,090	-0,020
28	97,090	97,600	0,510
29	97,080	97,050	-0,030
30	97,110	97,060	-0,050
31	97,020	97,030	0,010
32	97,090	97,080	-0,010
33	97,080	97,050	-0,030
34	97,090	97,060	-0,030
35	97,010	97,100	0,090
36	97,020	97,050	0,030
37	97,080	97,090	0,010
38	97,090	97,110	0,020
39	97,050	97,090	0,040
40	97,050	97,070	0,020

$$t = \frac{0,016}{0,09/\sqrt{40}} = 1.123903$$

=DISTR.T.2C(1,123903;39)

Figura 2.15. Cálculo de la estadística p en Excel (Fuente: propia).

$$P=0,2679$$

Como P es mayor que 0,05 se falla en rechazar la hipótesis nula, por lo que concluimos que la evidencia señada que las mediciones realizadas en los dos laboratorios son iguales.

3. RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

En esta sección vamos a presentar los resultados de la estimación de incertidumbres y de los ensayos interlaboratorio, para ambos estudios se utilizó Excel para realizar los cálculos correspondientes.

Dentro de los resultados de la estimación de incertidumbre presentaremos tres tablas, en la primera encontraremos los parámetros del estudio mencionados previamente los cuales son el número de operadores a , el número de muestras b y número de medidas por muestra n y el número de medidas totales N . En la misma tabla presentaremos el resultado de los totales obtenidos para los datos de cada elemento.

La segunda tabla corresponderá a la tabla ANOVA en la cual encontraremos las fuentes de variación, la suma de cuadrados y sus valores, los grados de libertad de cada fuente los cuadrados medios con sus valores y finalmente el estadístico F y P .

Finalmente, en la tercera tabla encontraremos los valores de cada incertidumbre calculados, así como, de la incertidumbre combinada y expandida. El resultado de la estimación de incertidumbre se lo representará de dos formas, como una incertidumbre expandida y como un porcentaje de incertidumbre respecto a la media obtenida

Para los resultados del ensayo interlaboratorio presentaremos una tabla donde se detallan dos características de las poblaciones como lo son la media y su varianza, también se encuentra el estadístico t del estudio, el valor P y la conclusión de rechazar o fallar en rechazar la hipótesis nula de que las dos poblaciones son estadísticamente iguales.

También se presentará una gráfica de caja y bigotes representando las mediciones realizadas en cada uno de los laboratorios.

Resultados obtenidos en la estimación de la incertidumbre

Aluminio

Tabla 3.1. Parámetros y totales del estudio de repetibilidad y reproducibilidad para aluminio.

Parámetros del estudio	Valor	Totales calculados	Valor
a	3	T	8731,830
b	10	TX2	847165,306
n	3	TC2	847165,161
N	90	T12	847165,120
		T22	847165,066

Tabla 3.2. Tabla ANOVA para aluminio.

FUENTES DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	SS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	MS	F	P
OPERADOR	SSA	0,062806666	2,0000000	MSA	0,0314	12,98254471	0,0000206
PARTES	SSB	0,009245555	9,0000000	MSB	0,0010	0,424692478	0,916768454
INTERACCIÓN	SSAB	0,031904444	18,0000000	MSAB	0,0018	0,732761696	0,764371755
ERROR	SSE	0,145	60,0000000	MSE	0,0024		
TOTAL	SST	0,24909	89,0000000				

- El valor p de la interacción nos permite concluir que la incertidumbre producida por este factor no es relevante en la estimación de la incertidumbre.

Tabla 3.3. Incertidumbres para aluminio

Resultado	Valor
Incertidumbre del equipo	0,0476
Incertidumbre del operador	0,0312
Incertidumbre de resolución	0,0029
Incertidumbre combinada	0,0570
Factor de cobertura, k	1,9600
Incertidumbre expandida	0,11
Media	97,02
% de incertidumbre	0,12%

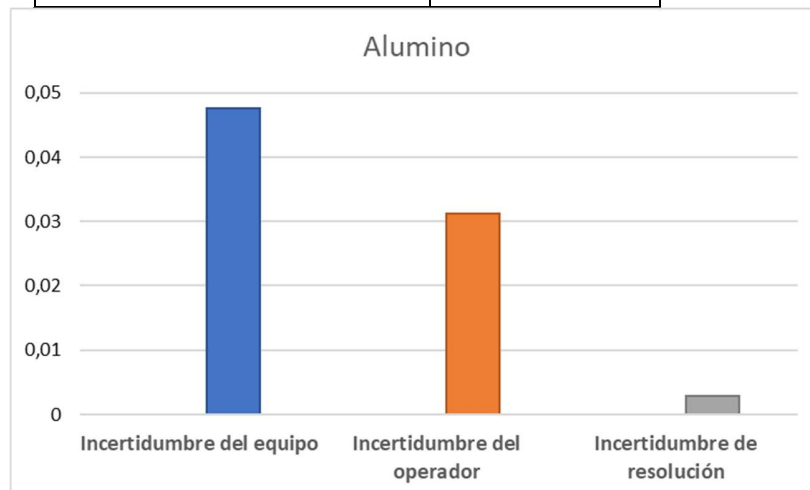


Figura 3.1. Incertidumbres relacionadas al aluminio.

- La composición de aluminio en las probetas tiene una media de 97,02%.
- La incertidumbre estimada del espectrómetro de chispa con un 95% de confiabilidad es de 0.11% en aluminio.
- El porcentaje de incertidumbre estimado en relación con la concentración media del material analizado es de 0.12%.

Silicio

Tabla 3.4. Parámetros y totales del estudio de repetibilidad y reproducibilidad para silicio.

Parámetros del estudio	Valor	Totales calculados	Valor
a	3	T	103,9730
b	10	TX2	120,1781
n	3	TC2	120,1380
N	90	T12	120,1272
		T22	120,1205

Tabla 3.5. Tabla ANOVA para silicio.

FUENTES DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	SS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	MS	F	P
OPERADOR	SSA	0,011834156	2,0000000	MSA	0,0059	8,838788382	0,0004322
PARTES	SSB	0,005123789	9,0000000	MSB	0,0006	0,850421392	0,57351906
INTERACCIÓN	SSAB	0,005626511	18,0000000	MSAB	0,0003	0,466930383	0,962515787
ERROR	SSE	0,040	60,0000000	MSE	0,0007		
TOTAL	SST	0,062751122	89,0000000				

- El valor p de la interacción nos permite concluir que la incertidumbre producida por este factor no es relevante en la estimación de la incertidumbre.

Tabla 3.6. Incertidumbres para silicio

Resultado	Valor
Incertidumbre del equipo	0,0242
Incertidumbre del operador	0,0133
Incertidumbre de resolución	0,0003

Incertidumbre combinada	0,0277
Factor de cobertura, k	1,9600
Incertidumbre expandida	0,05
Media	1,16
% de incertidumbre	4,69%

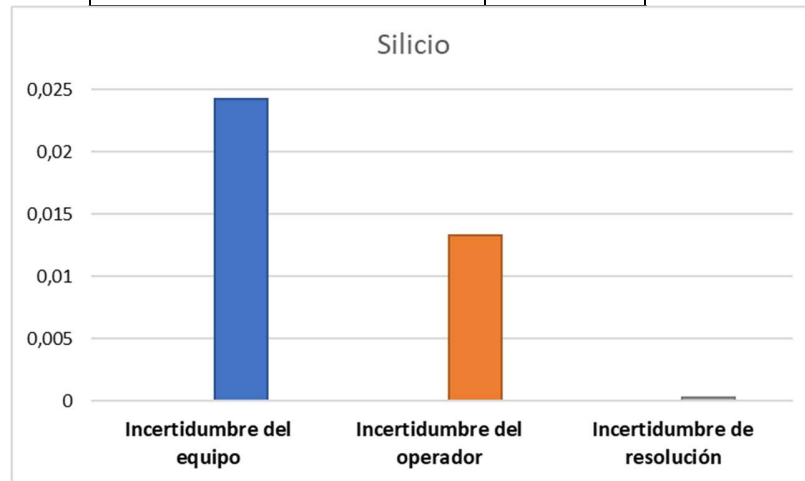


Figura 3.2. Incertidumbres relacionadas al silicio.

- La concentración de silicio en las probetas tiene una media de 1,16%.
- La incertidumbre estimada del espectrómetro de chispa con un 95% de confiabilidad es de 0.05% de silicio.
- El porcentaje de incertidumbre estimado en relación con la concentración media del material analizado es de 4,69%
- Se puede observar que la incertidumbre estimada es menor que la del aluminio, pero el porcentaje con relación a su media es mayor.

Magnesio

Tabla 3.7. Parámetros y totales del estudio de repetibilidad y reproducibilidad para magnesio.

Parámetros del estudio	Valor	Totales calculados	Valor
a	3	T	85,4170
b	10	TX2	81,1714

n	3	TC2	81,1422
N	90	T12	81,1280
		T22	81,0711

Tabla 3.8. Tabla ANOVA para magnesio.

FUENTES DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	SS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	MS	F	P
OPERADOR	SSA	0,060598489	2,0000000	MSA	0,0303	62,25872146	2,3090E-15
PARTES	SSB	0,003713122	9,0000000	MSB	0,0004	0,8477448	0,575840569
INTERACCIÓN	SSAB	0,010512844	18,0000000	MSAB	0,0006	1,200096398	0,290299959
ERROR	SSE	0,029	60,0000000	MSE	0,0005		
TOTAL	SST	0,104024456	89,0000000				

- El valor p de la interacción nos permite concluir que la incertidumbre producida por este factor no es relevante en la estimación de la incertidumbre.

Tabla 3.9. Incertidumbre para magnesio.

Resultado	Valor
Incertidumbre del equipo	0,0226
Incertidumbre del operador	0,0315
Incertidumbre de resolución	0,0003
Incertidumbre combinada	0,0388
Factor de cobertura, k	1,9600
Incertidumbre expandida	0,08
Media	0,95
% de incertidumbre	8,00%

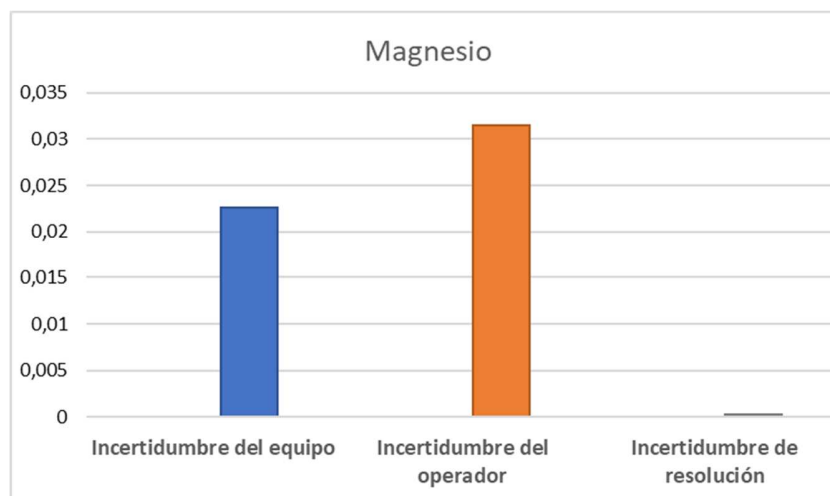


Figura 3.3. Incertidumbres relacionadas al magnesio.

- La concentración de magnesio en las probetas tiene una media de 0,95%.
- La incertidumbre estimada del espectrómetro de chispa con un 95% de confiabilidad es de 0.08% de silicio.
- El porcentaje de incertidumbre estimado en relación con la concentración media del material analizado es de 8,00%
- Podemos observar que a pesar de que la concentración de magnesio es menor que la de silicio su incertidumbre expandida así como el porcentaje de incertidumbre es mayor por lo que podemos inferir que en las mediciones de magnesio tendremos mayor variación que en las de silicio.

Hierro

Tabla 3.10. Parámetros y totales del estudio de repetibilidad y reproducibilidad para hierro.

Parámetros del estudio	Valor	Totales calculados	Valor
a	3	T	22,5970
b	10	TX2	5,7224
n	3	TC2	5,6986
N	90	T12	5,6903
		T22	5,6761

Tabla 3.11. Tabla ANOVA para hierro.

FUENTES DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	SS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADOS MEDIOS	MS	F	P
OPERADOR	SSA	0,016744156	2,0000000	MSA	0,0084	21,13034578	1,1305E-07
PARTES	SSB	0,002461567	9,0000000	MSB	0,0003	0,690307262	0,714786318
INTERACCIÓN	SSAB	0,005774067	18,0000000	MSAB	0,0003	0,809622629	0,681679202
ERROR	SSE	0,024	60,0000000	MSE	0,0004		
TOTAL	SST	0,048752456	89,0000000				

- El valor p de la interacción nos permite concluir que la incertidumbre producida por este factor no es relevante en la estimación de la incertidumbre.

Tabla 3.12. Incertidumbre para hierro.

Resultado	Valor
Incertidumbre del equipo	0,0195
Incertidumbre del operador	0,0163
Incertidumbre de resolución	0,0003
Incertidumbre combinada	0,0254
Factor de cobertura, k	1,9600
Incertidumbre expandida	0,05
Media	0,25
% de incertidumbre	19,83%

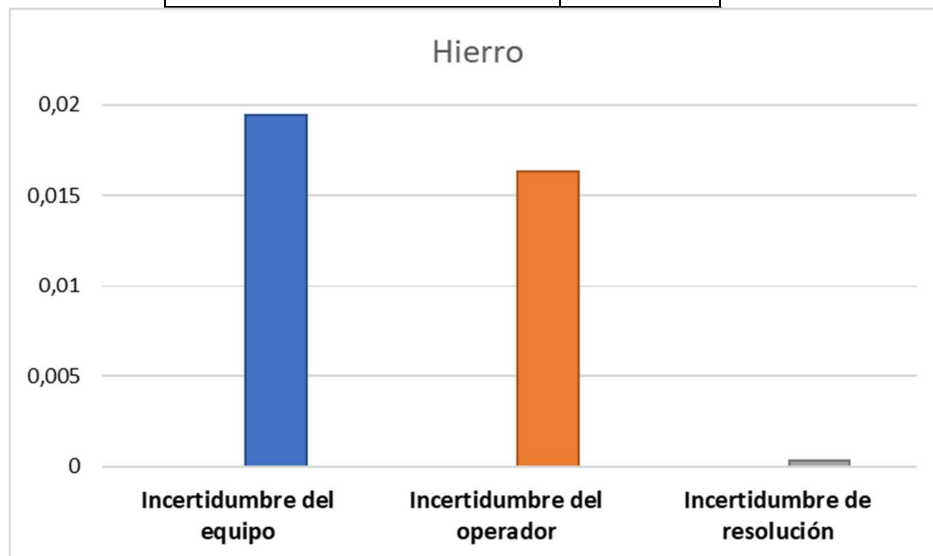


Figura 3.4. Incertidumbres relacionadas al hierro

- La concentración de magnesio en las probetas tiene una media de 0,25%.
- La incertidumbre estimada del espectrómetro de chispa con un 95% de confiabilidad es de 0.05% de silicio.
- El porcentaje de incertidumbre estimado en relación con la concentración media del material analizado es de 19,83%
- Podemos observar que a pesar de que la incertidumbre expandida similar a la de los elementos anteriores, el % de incertidumbre es alto por lo que existe mayor variación al medir la concentración de hierro que de otros elementos.

Incertidumbre en relación con la concentración

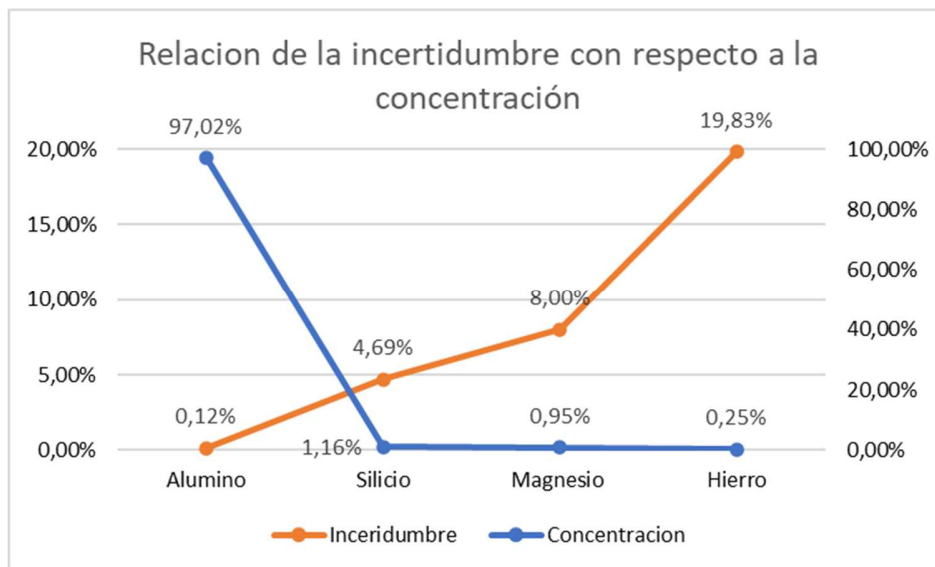


Figura 3.5. Incertidumbre con relación con la concentración de material.

El aluminio el cual tiene una concentración alta tiene un porcentaje de incertidumbre bajo, mientras que en el resto de los materiales los cuales tienen una concentración baja poseen un porcentaje de incertidumbre mayor.

Podemos observar una tendencia de que a menor sea la concentración del materia el porcentaje de incertidumbre de medida es mayor.

Resultados obtenidos en los ensayos interlaboratorio

Aluminio

Tabla 3.13. Resultados del ensayo interlaboratorio para aluminio.

Prueba t para medias de dos muestras emparejadas (Al)		
Valores estadísticos	Lab. Fundición	DEMEX
Media	97,076750	97,092750
Varianza	0,001115	0,007482
Numero de mediciones	40	40
Grados de libertad	39	39
Nivel de significancia α	0,05	
Estadístico t	1,123903	
Probabilidad p (dos colas)	0,267924716	
$p > \alpha$	Fallamos en rechazar la Hipótesis nula	

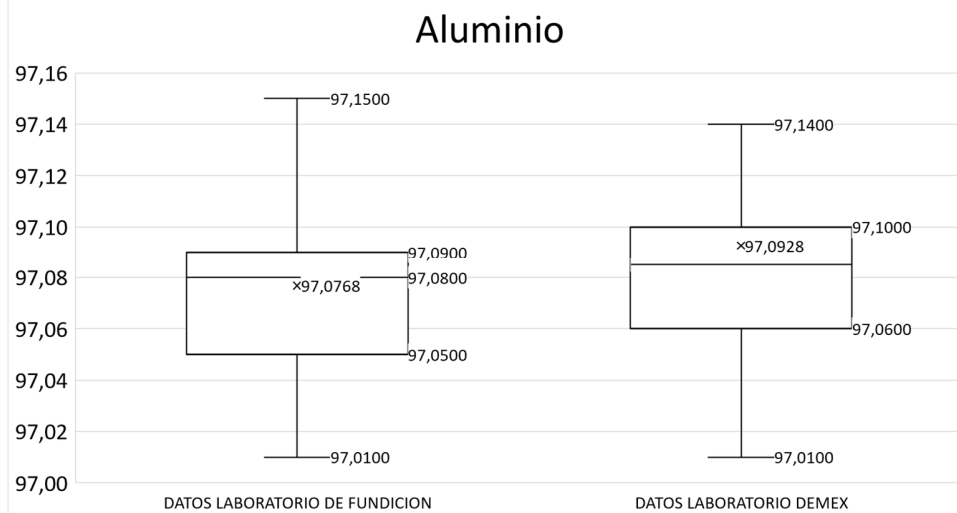


Figura 3.6. Diagrama de caja y bigotes para el ensayo interlaboratorio para aluminio.

- Existe suficiente evidencia para concluir que los datos medidos por el espectrómetro de chispa del laboratorio de fundición y los datos medidos en el laboratorio de metalurgia extractiva son estadísticamente iguales.
- La varianza de los datos medidos por el laboratorio de fundición es mayor por lo que existe mayor dispersión en la medida.

Silicio

Tabla 3.14. Resultados del ensayo interlaboratorio para silicio.

Prueba t para medias de dos muestras emparejadas (Si)		
Valores estadísticos	Lab. Fundición	DEMEX
Media	1,190650	1,334625
Varianza	0,000438	0,000692
Numero de mediciones	40	40
Grados de libertad	39	39
Nivel de significancia α	0,05	
Estadístico t	27,904470	
Probabilidad p (dos colas)	2,20955E-27	
$p < \alpha$	Rechazamos la Hipótesis nula	

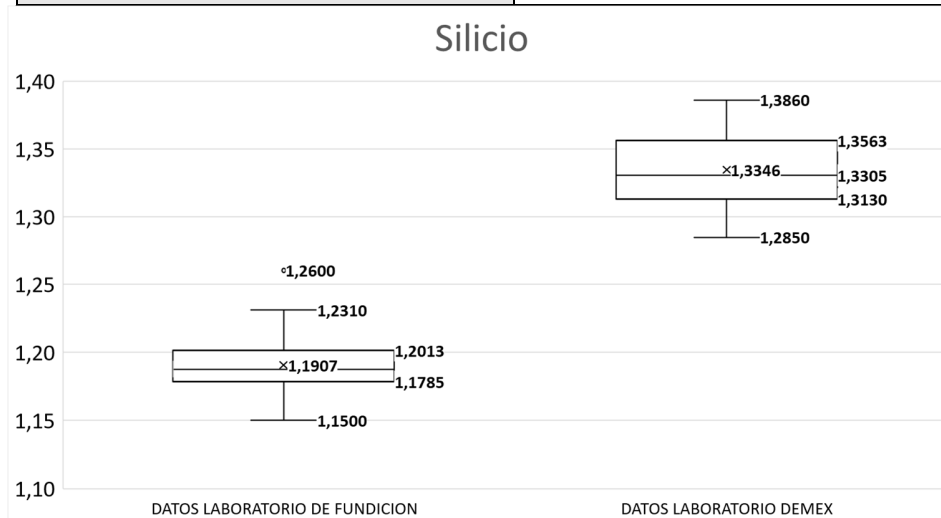


Figura 3.7. Diagrama de caja y bigotes para el ensayo interlaboratorio para silicio.

- Existe suficiente evidencia para concluir que los datos medidos por el espectrómetro de chispa del laboratorio de fundición y los datos medidos en el laboratorio de metalurgia extractiva no son estadísticamente iguales.
- Podemos observar que la media obtenida en los laboratorios difiere de manera considerable.
- La dispersión de datos del laboratorio de fundición es menor que la del laboratorio del departamento de metalurgia extractiva.

Magnesio

Tabla 3.15. Resultados del ensayo interlaboratorio para magnesio.

Prueba t para medias de dos muestras emparejadas (Mg)		
Valores estadísticos	Lab. Fundición	DEMEX
Media	0,91390000	0,64420000
Varianza	0,00048348	0,00010878
Numero de mediciones	40	40
Grados de libertad	39	39
Nivel de significancia α	0,05	
Estadístico t	73,739242	
Probabilidad p (dos colas)	1,699E-43	
$p < \alpha$	Se rechaza la hipótesis nula	

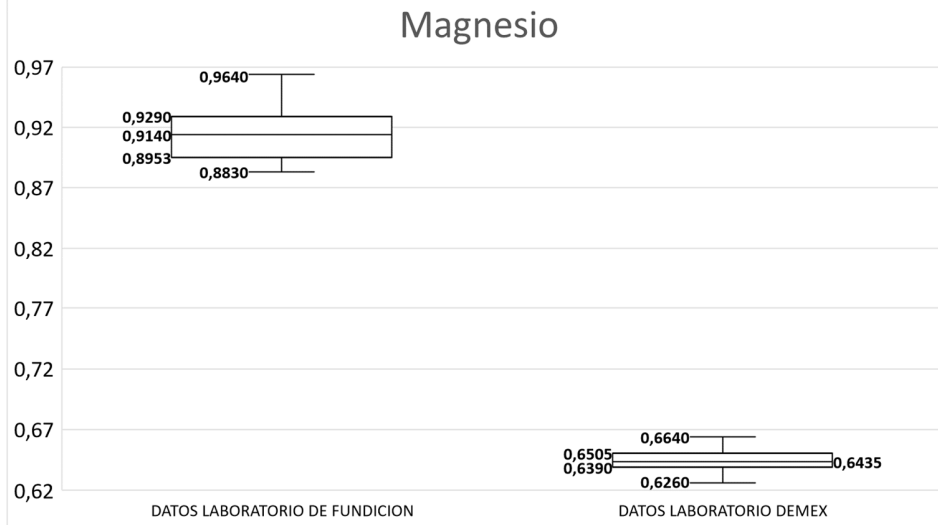


Figura 3.8. Diagrama de caja y bigotes para el ensayo interlaboratorio para magnesio.

- Existe suficiente evidencia para concluir que los datos medidos por el espectrómetro de chispa del laboratorio de fundición y los datos medidos en el laboratorio de metalurgia extractiva no son estadísticamente iguales.
- Podemos observar que la media obtenida en los laboratorios difiere de manera extremadamente considerable.
- El rango de los datos tomados en el laboratorio de fundición difiere totalmente del rango de los datos medidos en el departamento de metalurgia extractiva.

Hierro

Tabla 3.16. Resultados del ensayo interlaboratorio para hierro.

Prueba t para medias de dos muestras emparejadas (Fe)		
Valores estadísticos	Lab. Fundición	DEMEX
Media	0,264750	0,223625
Varianza	0,000277	0,000104
Numero de mediciones	40	40
Grados de libertad	39	39
Nivel de significancia α	0,05	
Estadístico t	14,068475	
Probabilidad p (dos colas)	7,27061E-17	
$p < \alpha$	Rechazamos la Hipótesis nula	

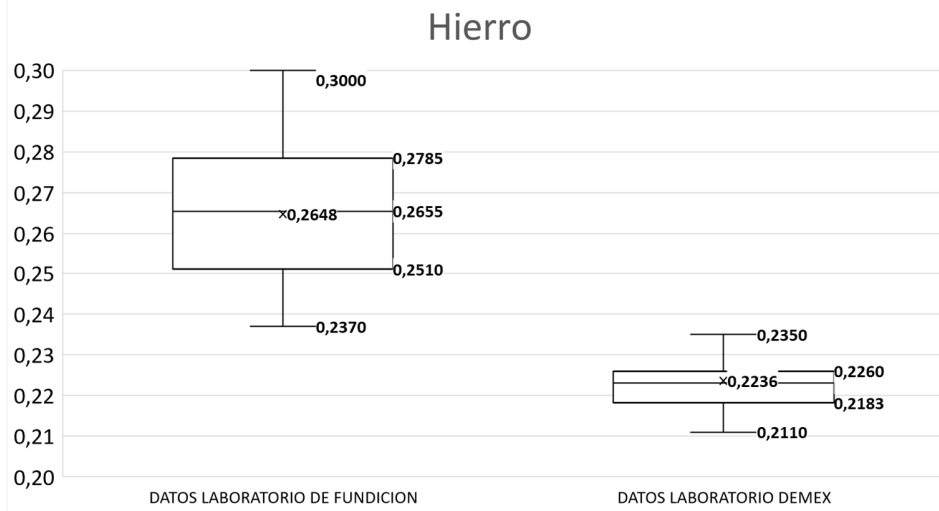


Figura 3.9. Diagrama de caja y bigotes para el ensayo interlaboratorio para hierro.

- Existe suficiente evidencia para concluir que los datos medidos por el espectrómetro de chispa del laboratorio de fundición y los datos medidos en el laboratorio de metalurgia extractiva no son estadísticamente iguales.
- Podemos observar que la media obtenida en los laboratorios difiere de manera considerable.
- La dispersión de datos del laboratorio de fundición es mayor que la del laboratorio del departamento de metalurgia extractiva.

3.2 Conclusiones

- Se estimó la incertidumbre de medida del espectrómetro de chispa del laboratorio de fundición para la medición de concentración de aluminio, silicio, magnesio y hierro obteniendo porcentajes de incertidumbre en relación con la media de 0.12%, 4,69%, 8% y 19,83% respectivamente con un 95% de confiabilidad.
- La incertidumbre del aluminio el cual tenía una alta concentración en las probetas fue mucho menor que de los demás elementos los cuales tenían una concentración baja en comparación con el material base
- Las fuentes de incertidumbre consideradas en el proceso son incertidumbre del equipo, del operador y de resolución. La interacción operador partes se despreció debido a los resultados del estudio RyR por el método Anova como una fuente de incertidumbre aun así, su efecto se consideró al cuantificar la reproducibilidad.
- La incertidumbre de medida producida por el equipo fue mayor a la producida por el operador en las mediciones de aluminio, silicio y hierro. El caso contrario se dio únicamente en el magnesio. La incertidumbre debido al equipo puede deberse ciertos factores como la concentración del material o el estado físico de elementos internos del espectrómetro que hacen que la incertidumbre del equipo sea diferente para cada elemento y la del operador al método utilizado en la medición.
- El ensayo interlaboratorio nos indicó que únicamente las medidas de concentración de aluminio en las probetas son estadísticamente iguales en el laboratorio de fundición y de metalurgia extractiva. Las medidas de silicio, magnesio y hierro difieren ya sea en su media o su dispersión al punto que no son estadísticamente iguales.

3.3 Recomendaciones

- El espectrómetro de chispa del laboratorio de fundición tiene la capacidad de analizar veinte y dos metales diferentes por lo que se recomienda realizar tanto la estimación de incertidumbre como análisis interlaboratorio con varios materiales adicionales a los que se analizaron en este trabajo.
- Dentro de los resultados de la estimación de incertidumbres notamos cierta variación en la incertidumbre con relación a la concentración del elemento por lo que se recomienda realizar los análisis del presente trabajo con diferentes concentraciones de materiales.
- En el ensayo interlaboratorio pudimos observar que las medidas de los laboratorios no eran estadísticamente iguales en tres de los cuatro elementos por lo que se recomienda realizar otro análisis interlaboratorio con un tercer equipo para levantar cualquier ambigüedad.
- Los materiales utilizados en el presente trabajo deben estar en buen estado para poder realizar mediciones correctas por lo que se recomienda que se realice el mantenimiento adecuado al equipo en los periodos de tiempo determinados por el fabricante y la sustitución de piezas como electrodos, brochas u otros que conformen el equipo de ser necesario.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM. (2013). *Standard Practices for Sampling and Sample Preparation of Aluminum and Aluminum Alloys for Determination of Chemical Composition by Spectrochemical Analysis 1*. 1–5. <https://doi.org/10.1520/E0716-16.2>
- ASTM. (2015). Standard Test Method for Analysis of Aluminum and Aluminum Alloys by Spark. *Astm, i*, 7–16. <https://doi.org/10.1520/E1251-17A.2>
- Ávila, W., Arada, C., & Hechavarría, A. (2018). Estimación de la Incertidumbre de medida en ensayos por Espectrometría de Emisión Óptica en aceros al carbono y de baja aleación. *Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry*, 75(584).
- Barrentine, L. B. (2003). Concepts for R & R Studies. In *ASQ Quality Press* (Segunda, Vol. 35, Issue 1). Tony, William. <https://doi.org/10.2307/1269303>
- Botero, M., Arbeláez, O., & Mendoza, J. A. (2007). MÉTODO ANOVA UTILIZADO PARA REALIZAR EL ESTUDIO DE REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD DENTRO DEL CONTROL DE CALIDAD DE UN SISTEMA DE MEDICIÓN. *Scientia et Technica Año XIII, N° 37(37)*, 533–537. <https://www.google.com.ec/search?source=hp&ei=4H1UXPrDNojl5gLSbjgBg&q=Método+Anova+utilizado+para+realizar+el+estudio+de+repetibilidad+y+reproducibilidad+dentro+del+control+de+calidad+de+un+sistema+de+medición&btnK=Buscar+con+Google&oq=Mét%0Afile:///C:/U>
- Dass, C. (2007). Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry. In D. Desiderio & N. Nibbering (Eds.), *Wiley-Interscience*. John Wiley & Sons. Inc. <https://doi.org/10.52590/m3.p654.a30001714>
- Devore, J. L. (2010). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*.
- Elemental, B. (n.d.). *Manual Q2 ION*. 49(28 24), 1–4.
- Escamilla, A. (2014). *Metrología y sus Aplicaciones* (Primera). Grupo Editorial Patria. https://books.google.com.ec/books?id=P-ThBAAAQBAJ&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- Eurolab. (2012). Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas. In S. Ellison & A. Williams (Eds.), *Eurachem/Citac* (Tercera).
- Hicks, C. R. (1982). *Fundamental Concepts in the Design of Experiments %7 3rd*. 98–104.
- METROLOGÍA. VOCABULARIO INTERNACIONAL DE TÉRMINOS FUNDAMENTALES Y GENERALES., 9 (1996).
- INEN/ISO. (2018). *REQUISITOS GENERALES PARA LA COMPETENCIA DE LOS LABORATORIOS DE ENSAYO Y CALIBRACIÓN (ISO/IEC* (Tercera). Secretaría Central de ISO.
- Jesús, G., Pineda, A., Hernández, J., & Hanel, M. (2020). Repetibilidad y reproducibilidad con el método ANOVA aplicado a la ingeniería: caso de estudio. *Revista de La Realidad Global AcademiaJournals.Com*, 9(1), 1–3.

- Kimothi, S. K. (2002). *The Uncertainty of measurements :physical and chemical metrology impact and analysis* (A. Koudstaal, Ed.). ASQ Press. <http://84.88.0.227/record=b1819638#>
- Lisintuña, S. (2018). PROPUESTA DE UN PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN Y CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE PARA ENSAYOS DE COMPRESIÓN EN CILINDROS DE HORMIGÓN-CASO DE APLICACIÓN LEMSUR-EPN. In *EPN*. Escuela Politécnica Nacional.
- Millones, R., Barreno, E., Vásquez, F., & Castillo, C. (2018). *Estadística descriptiva y probabilidades. Aplicaciones en la ingeniería y los negocios* (pp. 257–258).
- Morales, Á., Rángel, E., Ramírez, A., & Dorantes, H. (2012). METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACIÓN DE COBRE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 3(4), 143–155. http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/
- Moreno, Ó. (2020). *La investigación científica en el aula: de la transmisión a la creación del conocimiento*. Ministerio de Educación y Formación Profesional.
- Navidi, W. (2006). *Estadística para ingenieros y científicos* (R. del Bosque, Ed.; Primera, Issue 1). McGraw-Hill/Interamericana. <http://journal.um-surabaya.ac.id/index.php/JKM/article/view/2203>
- Pérez, M. del M. (2012). Estimación de incertidumbres. Guía GUM (Castellano). *Revista Española de Metrología*, 114,130. http://www.uv.es/~meliajl/Docencia/WebComplementarios/GuiaGUM_e_medida.pdf
- Rendón, P. (2018). *Estimación De La Incertidumbre De Medida En Un Calibrador Tipo Vernier De Acuerdo a La "Guía Para La Expresión De Incertidumbre De La Medicón"(Gum)*. Instituto Politécnico Nacional.
- Schmid, W. A., Lazos Martínez, R. J., Schmid, W., & Lazos, R. (2000). *Guía para estimar la incertidumbre de la medición*. 4–27. <http://www.ingenieroambiental.com/4014/medicion.pdf>
- Seijas Macías, J. A. (2020). *Distribución del Producto de Distribuciones Normales*. 1–4. http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/tesisuned:ED-Pg-Ciencias-Jaseijas/SEIJAS_MACIAS_Jose_Antonio_Tesis.pdf
- Thomsen, olker B. E. (1996). *Modern Spectrochemical Analysis of Metals*. https://books.google.com.ec/books?hl=en&lr=&id=f_iELWeYBaUC&oi=fnd&pg=PA1&dq=modern+spectrochemical+analysis+of+metals+pdf&ots=WT6pyLvHeg&sig=qHmX0JOgq1ahXHPeappWqxGsss#v=onepage&q&f=false
- YOUNG, H. D. C., FREEDMAN, R. A., & FORD, A. L. (2009). *Física universitaria CON FÍSICA MODERNA* (Vol. 2).

5. ANEXOS

ANEXO I: Reportes del laboratorio de fundición para el estudio RyR