

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE POSTGRADOS**

PROYECTO DE TITULACIÓN

PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:

**“MAGÍSTER EN ESTADÍSTICA CON MENCIÓN EN GESTIÓN DE
LA CALIDAD Y PRODUCTIVIDAD”**

TEMA:

**CONTROL ESTADÍSTICO EN LA CALIBRACIÓN DE EQUIPOS DE
UN LABORATORIO DE LUBRICANTES**

AUTOR:

DIANA ELENA LOOR DÍAZ

Guayaquil - Ecuador

2021

RESUMEN

El presente proyecto de graduación contribuye con el mejoramiento de los estándares de calidad para la gestión técnica de un laboratorio de aceites para automotores y aditivos, el cual pertenece a una empresa que fabrica y comercializa lubricantes con sede en la ciudad de Guayaquil – Ecuador.

Dentro de los objetivos de la empresa se encuentra la acreditación internacional del laboratorio de control de calidad de aceites y aditivos bajo estándares ISO 17025, lo que conlleva desafíos de carácter técnicos, administrativos y organizacionales.

Este proyecto permitirá al laboratorio de control de calidad crear las bases técnicas para asegurar la confianza y validez de los resultados emitidos en los ensayos de viscosidad a 40°C y 100°C y TBN (Número Básico Total), lo cual es fundamental para el logro de su acreditación.

El presente trabajo inicia con la evaluación del laboratorio respecto al cumplimiento de los requisitos de la norma internacional ISO 17025 específicamente en el aseguramiento de la validez de resultados, con ello se obtiene la línea base para el planteamiento de objetivos generales y específicos a alcanzar, luego se incluye una investigación sobre las bases teóricas que permitirán el diseño del mecanismo de control de calidad de los ensayos de viscosidad y TBN.

Como resultado de este trabajo se obtendrán las cartas de control estadístico para las actividades del laboratorio y además contar con un mecanismo de control de calidad para asegurar la validez de resultados le permite a la empresa cumplir con dos de los requisitos técnicos de mayor importancia para lograr la acreditación internacional ISO 17025.

Palabras claves:

Aseguramiento de la validez de resultados – Viscosidad – Número Básico Total – TBN - Ensayo de laboratorio – Calidad - Acreditación – ISO 17025

ABSTRACT

This graduation project contributes to the improvement of quality standards for the technical management of an automotive oils and additives laboratory, which belongs to a company that manufactures and sells lubricants based in the city of Guayaquil - Ecuador.

Among the objectives of the company is the international accreditation of the oil and additive quality control laboratory under ISO 17025 standards, which entails technical, administrative and organizational challenges.

This project will allow the quality control laboratory to create the technical bases to ensure the confidence and validity of the results issued in the viscosity tests at 40°C and 100°C and TBN (Total Basic Number), which is essential for achieving its accreditation.

This work begins with the evaluation of the laboratory regarding compliance with the requirements of the international standard ISO 17025 specifically in the assurance of the validity of results, with this the baseline is obtained for the approach of general and specific objectives to be achieved, then an investigation is included on the theoretical bases that will allow the design of the quality control mechanism of the viscosity and TBN tests.

As a result of this work, statistical control charts will be obtained for the laboratory activities, having a quality control mechanism to ensure the validity of the results allows the company to meet two of the most important technical requirements to achieve ISO 17025 international accreditation.

Keywords:

Assurance of validity of results - Viscosity - Total Basic Number - TBN - Laboratory test - Quality - Accreditation - ISO 17025

DEDICATORIA

El presente trabajo está dedicado a Dios y a la Virgen María por haberme brindado salud y sabiduría para seguir adelante y superarme constantemente.

A mis padres y hermanos, por sus sacrificios, amor y apoyo constante, los cuales contribuyeron al logro de esta meta.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a la ESPOL y a sus docentes por haber impartido sus conocimientos y brindarme una educación de calidad durante mi formación en el pregrado y postgrado.


De manera especial, agradezco a mi tutor M. Sc. Francisco Moreira y al Ing. Diego Toscano, quienes me brindaron sus conocimientos, dedicación, tiempo y orientación para la realización del presente proyecto.

A la empresa de Lubricantes y al personal del laboratorio quienes me facilitaron la información necesaria para el desarrollo del presente trabajo.

DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad por los hechos y doctrinas expuestas en este Proyecto de titulación me corresponde exclusivamente y ha sido desarrollado respetando derechos intelectuales de terceros conforme las citas que constan en el documento, cuyas fuentes se incorporan en las referencias o bibliografías. Consecuentemente este trabajo es de mi total autoría. El patrimonio intelectual del mismo corresponde exclusivamente a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL.

En virtud de esta declaración, me responsabilizo del contenido, veracidad y alcance del Trabajo de Titulación referido.



Diana Elena Looor Díaz

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



Mgtr. Wendy Plata Alarcón
PRESIDENTE



M.Sc. Francisco Moreira Villegas
DIRECTOR



Ph.D. Sandra García Bustos
VOCAL 1



Ph.D. María Nela Pastuizaca
VOCAL 2

ABREVIATURAS O SIGLAS

TBN: Número Básico Total.

ISO: Organización Internacional de Estandarización.

ATSM: American Society for Testing and Materials.

ANOVA: Análisis de varianza

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1.....	1
1.INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.Descripción del problema	1
1.2.Antecedentes.....	2
1.3.Objetivos.....	2
1.3.1 Objetivo General.....	2
1.3.2 Objetivos específicos	2
1.4.Hipótesis.....	3
1.5.Alcance.....	3
CAPÍTULO 2.....	4
2.MARCO TEÓRICO.....	4
2.1.Definición de Calidad.....	4
2.2.Control Estadístico de Calidad	4
2.2.1. Herramientas de control de calidad	4
2.2.1.1.Check list para evaluación de cumplimiento de cláusulas de la ISO 17025:2017.....	4
2.2.2. Histograma.....	5
2.2.3. Prueba de hipótesis	5
2.2.4. Linealidad.....	5
2.2.4.1.Regresión lineal simple.....	5
2.2.4.2.Análisis de varianza ANOVA.	6
2.2.5. Precisión	6
2.2.5.1.Repetibilidad.....	6
2.2.5.2.Reproducibilidad.....	7
2.2.5.3.Prueba C de Cochran (prueba de homogeneidad de varianzas).....	7
2.2.6. Veracidad.....	7
2.2.6.1.Material de referencia.	8
2.2.6.2.Material de referencia certificado.....	8
2.2.6.3.Material de referencia interno.	9
2.2.7. Gráficos de Control	9
2.2.7.1.Gráficos de control para precisión y veracidad.....	10
2.3.Sistema de Gestión y Control de Calidad - Norma ISO 17025	10
2.4.Descripción de cada uno de los elementos de los requisitos técnicos	12
CAPÍTULO 3.....	14
3.METODOLOGÍA Y ANÁLISIS	14

3.1.Diagnóstico del laboratorio de la empresa.....	14
3.1.1. Análisis del check list para evaluación de cumplimiento de cláusulas de la ISO 17025:2017.	14
3.2.Evaluación de los Métodos de Ensayo	16
3.2.1. Evaluación de la linealidad.....	16
3.2.2. Evaluación de la precisión	17
3.2.3. Evaluación de la veracidad	18
3.3.Cartas de control para precisión y veracidad: límites de control para repetibilidad y reproducibilidad.	18
CAPÍTULO 4.....	20
4.RESULTADOS	20
4.1.Resultado del análisis check list de para evaluación de cumplimiento de cláusulas de la ISO 17025:2017.....	20
4.2.Desarrollo del método de evaluación propuesto.....	20
4.2.1. Desarrollo del método de evaluación propuesto: linealidad.	21
4.2.1.1.Desarrollo del mecanismo de control propuesto: linealidad para TBN ..	22
4.2.1.2.Desarrollo del mecanismo de control propuesto: linealidad para viscosidad a 40°C	23
4.2.1.3.Desarrollo del mecanismo de control propuesto: linealidad para viscosidad a 100°C	24
4.2.2. Desarrollo del método de evaluación: Precisión	25
4.2.2.1.Desarrollo del mecanismo de control propuesto: precisión basada en repetibilidad y reproducibilidad para TBN.	25
4.2.2.2.Desarrollo del mecanismo de control propuesto: precisión basada en repetibilidad y reproducibilidad para viscosidad a 40°C.....	26
4.2.2.3.Desarrollo del mecanismo de control propuesto: precisión basada en repetibilidad y reproducibilidad para viscosidad a 100°C.....	28
4.2.3. Desarrollo del método de evaluación: Veracidad.....	29
4.2.3.1.Desarrollo del mecanismo de control de resultados: veracidad para TBN.	30
4.2.3.2.Desarrollo del mecanismo de control de resultados: veracidad para viscosidad a 40°C.....	30
4.2.3.3.Desarrollo del mecanismo de control de resultados: veracidad para viscosidad a 100°C.....	31
4.3.Construcción carta de control para precisión del método de ensayo del laboratorio.....	32
CAPÍTULO 5.....	35
5.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	35
5.1.Conclusiones	35
5.2.Recomendaciones.....	37

6.Referencias	38
7.Apéndices y anexos	40

LISTADO DE FIGURAS

Figura 3.1 Porcentaje de evaluación de cumplimiento de la norma ISO 17025 15	
Figura 4.1 Modelo de regresión lineal simple para los valores de referencias y calculados de TBN	22
Figura 4.2 Modelo de regresión lineal simple para los valores de referencias y calculados de viscosidad a 40°C.....	23
Figura 4.3 Modelo de regresión lineal simple para los valores de referencias y calculados de viscosidad a 100°C.....	24
Figura 4.4 Carta de control para el rango TBN: evaluación de la precisión del método, Repetibilidad	32
Figura 4.5 Carta de control para el rango viscosidad 40°C: evaluación de la precisión del método, Repetibilidad	33
Figura 4.6 Carta de control para el rango viscosidad 100°C: evaluación de la precisión del método, Repetibilidad	33

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.2 Guía de requerimientos ISO 17025 para laboratorios de calibración o ensayo.	11
Tabla 4.1 Valores calculadas y de referencia para TBN, viscosidad a 40°C y a 100°C	21
Tabla 4.2 Mediciones de la variable TBN bajo la misma condición.....	25
Tabla 4.3 Mediciones de la variable viscosidad a 40°C bajo la misma condición	27
Tabla 4.4 Mediciones de la variable viscosidad a 100°C bajo la misma condición	28
Tabla 4.5 Valores calculados basados en valores de referencias de material interno	29
Tabla 4.6 Porcentajes de recuperación para los 3 niveles de TBN.....	30
Tabla 4.7 Porcentajes de recuperación para los 3 niveles de viscosidad 40°C	31
Tabla 4.8 Porcentajes de recuperación para los 3 niveles de viscosidad 100°C	31

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Descripción del problema

Actualmente las exigencias y expectativas del mercado de venta de lubricantes y aditivos, la competencia generada por la globalización y la legislación ecuatoriana, motivan a las industrias a emprender procesos de acreditación internacional, que aseguren la calidad de los productos, así como la confianza en sus operaciones, logrando con esto la plena satisfacción de sus clientes y la fidelización de estos hacia la marca.

La empresa beneficiaria de este trabajo ha tomado el desafío de emprender la acreditación internacional ISO 17025. Por esta razón, se aportará con el diseño de un mecanismo de control para la validez de resultados basados en la norma ISO 17025, especialmente en las cláusulas 7.7.1 y 7.7.2 para su laboratorio de ensayos en los análisis de viscosidad y TBN.

El laboratorio de control de calidad de lubricantes y aditivos está ubicado en la ciudad de Guayaquil, cuenta con equipos de medición de viscosidad de los aceites para automotores que se fabrican y cuyas aplicaciones van desde la agricultura, industrial, minería, construcción, hasta la generación eléctrica.

Actualmente, el laboratorio cuenta con procesos definidos y estandarizados, basado en certificaciones bajo las normas ISO 9001:2015, ISO 14001:2015 e ISO 45001:2018, teniendo en cuenta que la gestión busca mejorar la productividad, y reducir los costos operativos totales, para así lograr la satisfacción plena de los clientes en el desempeño de sus operaciones. Estos procesos indudablemente aportan valor a los resultados de desempeño y eficacia, por lo que necesitan ser controlados mediante un mecanismo que asegure su validez.

Este mecanismo debe controlar factores técnicos y humanos que afecten la fiabilidad de los resultados, de tal manera que pueda reducir y prevenir fallas o errores, y de esta forma gestionar de mejor manera el riesgo de producir resultados incorrectos. De vital importancia es por ende el control estadístico de los procesos a través de cartas de control.

El control estadístico de procesos busca como fin hacer predecible un proceso a través del tiempo, estos procesos pueden ser de producción o de suministro de servicios, con la ayuda de gráficos que permiten y facilitan el monitoreo de la calidad de estos. Las técnicas utilizadas, que son de carácter operativo, permitirán satisfacer los requisitos de calidad de manera constante.

1.2. Antecedentes

La empresa de donde proceden los datos para la elaboración del presente proyecto de titulación se dedica principalmente a la elaboración de aceites lubricantes para la industria automotriz e industrial; los productos siguen los procedimientos establecidos y cuentan con algunas certificaciones ISO 9001:2015, ISO 14001:2015 e ISO 45001:2018; sin embargo, el laboratorio de ensayos, que realiza las pruebas de control de calidad de los productos fabricados, está emprendiendo el proceso para obtener la acreditación de la norma ISO 17025:2017. Mediante entrevistas con el jefe del laboratorio se pudo conocer que la respuesta de los equipos para los análisis de: TBN y viscosidad de los aceites y lubricantes (las muestras), es monitoreada empleando cartas de control de calidad. Para fines de la norma ISO 9001, es aceptado el nivel de control actual del laboratorio. Sin embargo, la rigurosidad en el control de equipos de medición para cumplir estándares de una norma específica de laboratorios, el método que se maneja actualmente es cuestionable.

1.3. Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Establecer un sistema de control para la calibración de los equipos del laboratorio de aceites lubricantes, cumpliendo los estándares establecidos por la norma ISO 17025: 2017, garantizando que los resultados obtenidos sean fiables y válidos.

1.3.2 Objetivos específicos

- Contrastar los requisitos de las normas ASTM e ISO 17025:2017 con lo que se trabaja en la actualidad para la mejora continua.

- Evaluar el nivel de cumplimiento de los requerimientos técnicos para el aseguramiento de la validez de los resultados que actualmente posee el laboratorio de control de calidad de la empresa según la norma ISO 17025.
- Construir gráficos de control de precisión para determinar si el proceso se encuentra bajo control estadístico, asegurando la validez de resultados y así lograr la acreditación internacional ISO 17025.

1.4. Hipótesis

¿El método de control para verificar si el laboratorio obtiene resultados fiables y precisos, a través de la construcción de cartas de control de precisión, para las características de calidad TBN y viscosidad a 40°C y 100°C es el correcto? Al construir las cartas de control para las características de calidad TBN y Viscosidad es posible verificar si el laboratorio obtiene resultados fiables y precisos logrando así que los procesos del laboratorio cumplan con los requerimientos técnicos de la norma ISO 17025).

1.5. Alcance

El presente estudio está encaminado a diseñar un mecanismo de control de calidad en las mediciones de un laboratorio que evalúa la producción de una empresa dedicada a la elaboración de aceites lubricantes, ubicada en el sur de la ciudad de Guayaquil, para asegurar la validez de los resultados obtenidos por este laboratorio, lo que le permitirá a esta empresa cumplir uno de los requisitos más importantes en el logro de su acreditación internacional ISO 17025. Dicho control se lo realizará para los equipos de análisis de TBN y viscosidad al 40°C y 100°C bajo los conceptos de veracidad y precisión.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Definición de Calidad

Se define como calidad a la capacidad que posee una organización de producir bienes y servicios conforme especificaciones con la finalidad de satisfacer las necesidades del cliente. La norma ISO-900 define a la calidad como el nivel de una serie de características para cumplir con ciertos requisitos (Mendoza, 2018); es decir la calidad está directamente ligada al grado de cumplimiento de ciertos requisitos en un conjunto de características, a mayor grado de cumplimiento más cercano se está al concepto abstracto de calidad.

2.2. Control Estadístico de Calidad

El control estadístico de calidad es la aplicación de diversas técnicas estadísticas en los procesos industriales, de servicio o administrativos que pueden existir en una organización con el objetivo de comprobar si estos procesos cumplen con sus respectivos requerimientos (Acuña, 2012).

2.2.1. Herramientas de control de calidad

2.2.1.1. Check list para evaluación de cumplimiento de cláusulas de la ISO 17025:2017

Es un instrumento que a través de una serie de preguntas permite la evaluación del cumplimiento de cláusulas de la norma ISO 17025 para el laboratorio objeto del estudio. Estas preguntas están encaminadas no solo a obtener respuestas cortas de sí o no, sino también a detallar si cada respuesta está documentada e implementada, o tal vez documentada pero no implementada y todas las posibles combinaciones

2.2.2. Histograma

Representación gráfica que permite visualizar los patrones de variaciones del proceso (Acuña, 2012). Permitirá además inferir visualmente a qué distribución de probabilidades podría converger la variable representada, determinar sesgos, entre otros.

2.2.3. Prueba de hipótesis

La prueba de hipótesis es utilizada para afirmar o comprobar si un parámetro poblacional es similar a un valor referencial comparándolo con el valor obtenido a través de la muestra utilizada en el estudio. Intervienen dos tipos de hipótesis:

$$H_0: \mu = \mu_0(\text{Valor de Referencia})$$

$$H_1: \mu \neq \mu_0(\text{Valor de Referencia})$$

2.2.4. Linealidad.

La linealidad de un método analítico es en definición la capacidad para obtener resultados de prueba que sean proporcionales ya sea directamente, o por medio de una transformación matemática bien definida, a la concentración de las variables evaluadas en muestras en un intervalo dado. Para evaluar la linealidad se debe utilizar un mínimo de 3 puntos de datos para una evaluación adecuada, además se debe inspeccionar visualmente el gráfico y método estadístico (línea de regresión, mínimos cuadrados).

2.2.4.1. Regresión lineal simple.

La regresión lineal simple es un modelo matemático usado para aproximar la relación de dependencia entre una variable dependiente Y , una variable independiente X y un término aleatorio ϵ . Este modelo puede ser expresado como:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \epsilon$$

donde:

Y: es la variable dependiente o variable de respuesta.

X: es la variable explicativa, independientes o regresora.

β_0 y β_1 son los parámetros del modelo, miden la influencia que la variable explicativa tienen sobre la regresión, β_0 es el intercepto.

ε representa el error.

2.2.4.2. Análisis de varianza ANOVA.

El objetivo de este análisis para este proyecto es:

Comprobar si el factor X influye sobre el valor medio de Y o no, es decir, comprobar si se puede aceptar que:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \text{ (es decir } X \text{ no influye sobre } Y \text{)}$$

$$H_1: \neg H_0 \text{ (es decir, } X \text{ sí influye sobre } Y \text{)}$$

Este contraste de hipótesis se resuelve con el análisis ANOVA, que conduce a calcular un estadístico F, cuyo p-valor sirve para decidir.

2.2.5. Precisión

La precisión es la proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas.

La precisión será evaluada mediante repetibilidad y reproducibilidad con el objetivo de conocer si existen diferencias significativas entre los valores promedios de resultados obtenidos por los analistas evaluándolos internamente y comparándolos entre sí.

2.2.5.1. Repetibilidad

La repetibilidad hace referencia a la variabilidad entre mediciones hechas en muestras o materiales idénticos nominalmente, en circunstancias idénticas. Se reconoce que debido a factores desconocidos o incontrolables que influyen en el proceso de medición, usualmente las mediciones repetidas no coincidirán. El grado de esta variabilidad se puede expresar por una desviación estándar denominada desviación estándar de repetibilidad, de los resultados de comparaciones dentro de laboratorio.

2.2.5.2.Reproducibilidad

La reproducibilidad hace referencia a la variabilidad entre mediciones realizadas en muestras o materiales idénticos en condiciones distintas por diferentes laboratorios que utilizan el mismo método de medición normalizado. La reproducibilidad incluye los efectos causados por diferencias entre instrumentos, reactivos, operadores, laboratorios y condiciones ambientales. La variabilidad de resultados en estas condiciones se puede describir mediante una desviación estándar denominada desviación estándar de reproducibilidad.

2.2.5.3.Prueba C de Cochran (prueba de homogeneidad de varianzas).

Se hace uso de esta prueba con el objetivo de determinar si existe homogeneidad entre dos varianzas, concretamente para las varianzas de repetibilidad y reproducibilidad, es una prueba de un solo lado del límite superior atípico de la varianza. La prueba C se utiliza para decidir si una sola estimación de una varianza (o una desviación estándar) es significativamente más grande que un grupo de varianzas (o desviaciones estándar) con el que la estimación única se supone que debe ser comparable. Una forma simple para comprobar homocedasticidad es proporcionada por esta prueba y además se la considera más potente que otras que también son utilizadas para fines similares.

2.2.6. Veracidad.

La veracidad compara el valor promedio de los resultados con el valor de referencia utilizado en el laboratorio. Se calcula como:

$\% \text{ de recuperación} = \text{valores calculados de los parámetros} / \text{valor de referencia de los parámetros}.$

En este punto se necesita conocer los valores de referencia de los materiales de referencia, tanto internos como certificados.

2.2.6.1. Material de referencia.

Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas. Los materiales de referencia con o sin valores asignados pueden servir para controlar la precisión de la medida, mientras que únicamente los materiales con valores asignados pueden utilizarse para la calibración o control de la veracidad de medida.

2.2.6.2. Material de referencia certificado.

Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.

La ISO define una materia de referencia como “material o sustancia, uno o más de cuyos valores de propiedad son suficientemente homogéneos y bien establecidos para ser utilizado para la calibración de un aparato, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a la materia” (Gallo & González, 2019); por otro lado, el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM) define al material de referencia como “un material suficientemente homogéneo y estable, con respecto a propiedades específicas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas.” (Gallo & González, 2019).

Se conoce como material de referencia certificado (MRC) a un material de referencia que cuenta con certificados para uno o más valores de sus propiedades. Si la certificación es realizada por organizaciones competentes los MRC se hacen más confiables (Gallo & González, 2019).

2.2.6.3. Material de referencia interno.

Los materiales de referencias son necesarios para evaluar y asegurar la calidad de los resultados tanto su precisión como exactitud, estos materiales pueden ser certificados o internos. Dado que para el laboratorio de la empresa de lubricantes le resulta costoso adquirirlos, hace uso de un material de referencia interno desarrollado por el laboratorio. Los materiales de referencia interno deben cumplir ciertos requerimientos como:

- **Homogeneidad:** se habla de homogeneidad cuando los valores de una muestra para un lote específico pueden ser aplicados en otra muestra y estos deben encontrarse en los límites de incertidumbre establecidos.
- **Estabilidad:** se debe verificar la estabilidad de los MRC durante su periodo de validez.

La clave en el control de los ensayos que se realizan en laboratorio es la calibración con materiales de referencia, como se menciona existen dos caminos: comprar materiales de referencia certificados para el uso en las pruebas o se generan materiales de referencia secundarios, y previamente deben desarrollarse pruebas estadísticas para comprobar su homogeneidad y estabilidad. Para el caso de estudio en particular el laboratorio cuenta con un material de referencia secundario al que ya se han aplicado todas las pruebas de comprobación (Gallo & González, 2019).

2.2.7. Gráficos de Control

Es una herramienta estadística que permite observar el comportamiento de ciertas variables de calidad que se desea controlar en un proceso. El objetivo de implementar esta gráfica es identificar inestabilidades y situaciones anómalas que pueden estar sucediendo dentro del proceso para así corregirlas a tiempo y ofrecer un producto o servicio de calidad a los clientes (Orjuela & Triana, 2016).

2.2.7.1. Gráficos de control para precisión y veracidad

Estos tipos de gráficos son utilizados para estudiar una característica de calidad, para lo cual se pueden emplear gráficos de control del método de ensayo para precisión y veracidad.

Fórmulas de los límites de control:

- Límite para precisión: S_r (desviación estándar de la repetibilidad).
- S_R (desviación estándar de la reproducibilidad).

Estos límites serán definidos en el capítulo 3 y determinados en el capítulo 4 de este proyecto de graduación. Existen ciertas señales o patrones que de ser vistos al graficar las cartas de control deben ser analizados con detenimiento debido a que es muy probable que el proceso esté fuera de control estadístico y estos patrones son los siguientes:

- Punto(s) fuera de un Límite de Control.
- Patrones o Tendencias Dentro de los Límites de Control: corridas: se trata de la forma que adquieren los puntos cuando estos forman un grupo, bien sea por arriba o por abajo de la línea central, si el tamaño de la corrida es de 7 puntos consecutivos o más, se juzga el proceso como anormal.
- Patrones o Tendencias Dentro de los Límites de Control: tendencia ascendente o descendente: ocurre cuando los puntos van en secuencia ascendente o descendente.

2.3. Sistema de Gestión y Control de Calidad - Norma ISO 17025

La ISO 17025 es una guía que contiene todos los requerimientos que un laboratorio de calibración o ensayo debe cumplir para asegurar que sus

resultados son confiables y precisos. La norma está estructurada de la siguiente manera (Véase tabla 2.2) (Gómez, 2017):

Tabla 2.2 Guía de requerimientos ISO 17025 para laboratorios de calibración o ensayo.

<p style="text-align: center;">Requisitos de Gestión</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Organización - Sistema de Gestión de Calidad - Control de la Documentación - Revisión de pedidos, ofertas y contratos - Servicios de subcontratación - Compra de servicios y suministros - Servicio al cliente - Quejas - Control de ensayo no conformes - Mejora - Acciones correctivas - Acciones preventivas - Control de registros - Auditorías internos - Revisión por la dirección
<p style="text-align: center;">Requisitos Técnicos</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Generalidades - Personal - Instalaciones y condiciones ambientales - Métodos de ensayo y calibración - Equipos - Trazabilidad de la medición - Muestreo

	<ul style="list-style-type: none"> - Manejo y transporte de los elementos de ensayo y calibración - Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y calibración - Informe de los resultados
--	--

2.4. Descripción de cada uno de los elementos de los requisitos técnicos

- **Generalidades:** Tener en cuenta los factores que determinan el desarrollo de las actividades del laboratorio.
- **Personal:** Contar con personal capacitado en las áreas de ensayos y calibración del laboratorio
- **Instalaciones y condiciones ambientales:** Realizar las pruebas en un ambiente que no afecte la calidad de las pruebas o ensayos.
- **Métodos de ensayo y de calibración:** Los laboratorios deben de determinar cuáles son los métodos apropiados y necesarios para llevar a cabo sus pruebas y ensayos, además tienen en consideración el muestreo, transporte, almacenamiento y preparación del ítem a ensayar o calibrar haciendo uso de técnicas estadísticas.
- **Equipos:** Los laboratorios deben realizar sus pruebas y ensayos con equipos e instrumentos calibrados.
- **Trazabilidad de la medición:** Los laboratorios deben tener programas para calibrar sus equipos permitiéndoles así presentar valores precisos y exactos.
- **Muestreo:** Los laboratorios deben usar técnicas estadísticas de muestreo siempre que sean razonables.
- **Manejo y transporte de los elementos de ensayo y calibración:** Se debe tener procedimientos para el transporte, manejo y almacenamiento de los elementos de ensayo o calibración durante el proceso.

- **Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y calibración:** Los laboratorios deben monitorear la validez de las pruebas.
- **Informe de los resultados:** Se deberá informar con claridad, exactitud, claridad e imparcialidad los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA Y ANÁLISIS

3.1. Diagnóstico del laboratorio de la empresa

Se hizo uso del cuestionario de cumplimiento de la norma 17025:2017 para laboratorios, el cual permite analizar la situación actual referente a los requisitos de procesos sobre verificación y validación de los métodos de ensayo del laboratorio con el objetivo de conocer el nivel de cumplimiento de los requisitos que presenta la norma. Además, de conocer fortalezas y oportunidades de mejora los puntos débiles y puntos fuertes del laboratorio, para de esta forma desarrollar un sistema de control que permita asegurar la validez de los resultados.

3.1.1. Análisis del check list para evaluación de cumplimiento de cláusulas de la ISO 17025:2017.

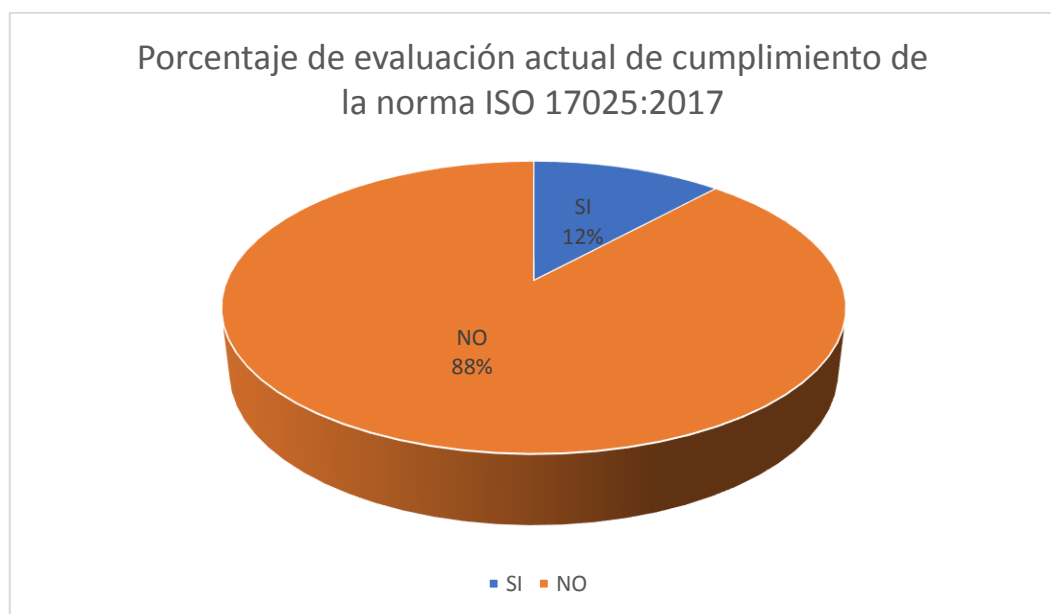
La presente herramienta consiste en un conjunto de preguntas de autoevaluación de cumplimiento, con los criterios de acreditación del Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE) según la norma NTE INEN ISO/IEC 17025:2017 para laboratorios. Las preguntas deben ser respondidas mediante el marcado de respuesta que están previamente definidas de la siguiente manera:

- Sí/ No
- DI: Al calificar como DI significa que el laboratorio ha definido documentalmente e implementado eficazmente el requisito de la norma.
- DNI: Al calificar como DNI significa que el laboratorio ha definido documentalmente pero no ha implementado eficazmente el requisito de la norma.
- NDA: Al calificar como NDA significa que el laboratorio no ha definido documentalmente, pero existen actuaciones que pretender cumplir el requisito de la norma.

- NDNA: Al calificar como NDNA significa que el laboratorio no ha definido documentalmente pero no existen actuaciones relativas para cumplir el requisito de la norma.
- NA: Al calificar como NA significa que no es aplicación del laboratorio

Para realizar el cuestionario de la evaluación de cumplimiento (Anexo 1), se llevó a cabo una entrevista con el responsable del laboratorio quien se ha desempeñado como Analista Senior por más de 15 años, y cuenta con experiencia en métodos de ensayo, programas de calibración y mantenimiento de los equipos en el laboratorio de lubricantes. En la figura 3.1 se presenta el porcentaje de cumplimiento para las cláusulas 7.7.1 y 7.7.2 de la norma ISO 17025; se tiene un total de 17 ítems, de los cuales dos de ellos cumplen en su totalidad, lo que se representa con un 12% de cumplimiento y 15 de ellos no cumplen, lo cual se representa con un 88%, con la metodología planteada, en líneas posteriores, para el control de los resultados y una vez implementado y puesto en producción en el laboratorio, este porcentaje de incumplimiento alto se reducirá, facilitando con ello la acreditación.

Figura 3.1 Porcentaje de evaluación de cumplimiento de la norma ISO 17025



Elaborado por: Diana Elena Looz Díaz.

3.2. Evaluación de los Métodos de Ensayo

Un método de ensayo es considerado apto cuando ha demostrado respuesta lineal en el intervalo de trabajo requerido, cuando permite obtener mediciones con cierto nivel de precisión y exactitud. Es por ello, que en este trabajo definiremos la metodología para la evaluación del método en tres parámetros que rigen una calibración analítica: Linealidad, precisión y veracidad.

3.2.1. Evaluación de la linealidad

El objetivo de evaluar la linealidad es demostrar que el equipo es capaz de entregar respuestas lineales dentro de un intervalo determinado. Esto quiere decir, que en la medida que el material de referencia incrementa su concentración, el equipo es capaz de determinar que en efecto la medición se incrementa de manera proporcional y lineal. Para ello, se realiza un ejercicio donde cada analista registra una medición por cada nivel de concentración (bajo, medio y alto) del material de referencia ya sea certificado o interno, para los tres diferentes tipos de ensayo.

En linealidad se determina la ecuación de calibración a partir de mediciones realizadas a materiales de referencia certificados. Siendo los puntos (x,y) donde x representa la lectura del instrumento e y representa el valor certificado. Se empleará, como se lo manifestó en líneas previas, el método de mínimos cuadrados para obtener la curva de mejor ajuste con un R^2 de al menos 0.95.

Existen algunas consideraciones de linealidad e intervalo para el protocolo de validación, una de ellas es sobre los criterios de aceptación que deben equilibrar el rigor científico con las limitaciones prácticas. Debe tener un valor R^2 (valor de ajuste) mínimo aceptable que asegure un buen ajuste. Y mediante el análisis de varianza (ANOVA), a través de un valor p concluir si existe una relación estadísticamente significativa entre la concentración del material de

referencia y el resultado obtenido sobre las variables, a un nivel de confianza previamente definido.

3.2.2. Evaluación de la precisión

Para evaluar la precisión se realiza un ejercicio con los analistas del laboratorio, el cual consiste en que los dos colaboradores realizan independientemente tres mediciones de una misma muestra en cada), esto se realiza para los 3 métodos de medición. Con los datos se determina la desviación estándar de la repetibilidad y la desviación estándar de la reproducibilidad, teniendo estas que cumplir con un valor objetivo.

Conforme a lo manifestado la precisión es calculada a través del análisis de varianza, la desviación estándar de repetibilidad la denotamos como **S_r** y la de reproducibilidad como **S_R**, para el único nivel de ensayo que considera y levanta el laboratorio. Se analiza si las varianzas son homogéneas, para este fin se aplica la prueba de Cochran, donde **k** representa el número muestras de un total de **n** réplicas.

Se calcula el valor del estadístico de Cochran, denotado como **C**, bajo las siguientes expresiones:

$$C = \frac{\sigma_{\text{máx}}^2}{\sum_{j=1}^n \sigma_j^2}$$

Luego se calcula el valor tabulado de Cochran **C₀**, a un nivel de significancia $\sigma = 0,05$, ver anexo 2. El valor obtenido **C** se lo compara con el valor tabulado de Cochran **C₀** para **k** y **n**, al nivel de significación del 95%.

Se plantea el contraste de hipótesis:

H₀: Las varianzas son iguales

H₁: Al menos un valor de varianza es significativamente más grande que los otros valores de varianza

Se rechaza la *H₀* a favor de *H₁* cuando **C** > **C₀**

Si se comprueba que las varianzas son iguales, se procede a determinar:

S_r (Varianza de repetibilidad), como el promedio de las Varianzas de repetibilidad de cada analista debido a que se demostró que las varianzas son iguales.

S_R (Varianza de reproducibilidad) como resultado de:

$$S_R = S_L + S_r$$

Donde $S_L = S - S_r/n$, donde S representa a la varianza de los promedios.

3.2.3. Evaluación de la veracidad

El objetivo de evaluar la veracidad es el porcentaje de recuperación, con la siguiente expresión:

% de recuperación = valores calculados de los parámetros/ valor de referencia de los parámetros.

Para ello, se necesita un material de referencia certificado. Esto se desarrolla al detalle en el capítulo siguiente.

3.3. Cartas de control para precisión y veracidad: límites de control para repetibilidad y reproducibilidad.

La estimación de las desviaciones estándar de repetibilidad y reproducibilidad, para este proyecto, se usan con el fin de obtener los valores de los límites de repetibilidad y reproducibilidad, determinadas durante la evaluación de la precisión, explicada en líneas anteriores. Estos límites sirven para controlar los resultados obtenidos por los ensayos del laboratorio, los cuales indicarán si es probable que el método de medición haya sido llevado a cabo sin efectos adversos, evaluar si dos productos se diferencian significativamente, o ambos. Los límites de repetibilidad y reproducibilidad representan la diferencia absoluta entre dos únicos resultados obtenidos en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, respectivamente, que no excederán

más del 95 % del tiempo. Una estimación aproximada de los límites de repetibilidad y reproducibilidad se puede obtener multiplicando las desviaciones estándar de repetibilidad y reproducibilidad, respectivamente, por 2,8 (ISO 5725-6:1994).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS

4.1. Resultado del análisis check list de para evaluación de cumplimiento de cláusulas de la ISO 17025:2017.

Del punto 3.1.1 que hace alusión a la evaluación de cumplimiento de cláusulas de la ISO 17025:2017, se tiene una idea clara de la situación actual del laboratorio con respecto a las dos cláusulas objeto de nuestro estudio. Referente a la cláusula 7.7.1, se sabe que sí utilizan termómetros y cronómetros calibrados para dar cumplimiento al uso de instrumentos alternativos y calibrados y así obtener resultados trazables; y el único proceso sistemático definido documentalmente e implementado eficazmente es llenar un registro diario para verificar el funcionamiento para cumplir con comprobaciones funcionales del equipamiento de ensayo y de medición. Mientras que en los puntos donde existen menos avances son los siguientes: comparaciones intralaboratorio y ensayos de muestras ciegas.

En referencia a la cláusula 7.7.2, no existen mayores avances en los puntos expuestos y urge que el laboratorio haga seguimientos al desempeño con la comparación de resultados de otros laboratorios, que tales comparaciones se planeen y revisen, y que estos incluyan participación en pruebas de aptitud.

4.2. Desarrollo del método de evaluación propuesto

Basado en las ideas detalladas durante la evaluación de la linealidad, precisión y veracidad, se valida la propuesta para las 3 variables objeto de estudio: TBN, viscosidad a 40°C y a 100°C, de la siguiente manera:

4.2.1. Desarrollo del método de evaluación propuesto: linealidad.

En este punto los analistas de laboratorio toman valores para una prueba diseñada con anterioridad para 3 niveles:

- Nivel A (baja concentración del parámetro)
- Nivel B (media concentración del parámetro)
- Nivel C (alta concentración del parámetro)

Estos 3 niveles con valores de referencia, tal como se describe en la tabla 4.1

Tabla 4.1 Valores calculados y de referencia para TBN, viscosidad a 40°C y a 100°C

Método	Material de Referencia Certificado o Material de Referencia Interno		Analista 1	Analista 2
	Clasificación	Valor		
Viscosidad a 40°C	A (baja viscosidad)	51,64	51,45	51,87
	B (media viscosidad)	179,2	179,1	179,6
	C (alta viscosidad)	513,4	514,9	516,7
Viscosidad a 100°C	A (baja viscosidad)	7,321	7,28	7,32
	B (media viscosidad)	22,12	22,19	22,19
	C (alta viscosidad)	49,06	49,28	49,34
TBN	X (baja concentración)	5,00	4,90	5,00
	Y (mediana concentración)	9,93	10,20	10,05
	Z (alta concentración)	15,00	15,23	15,21

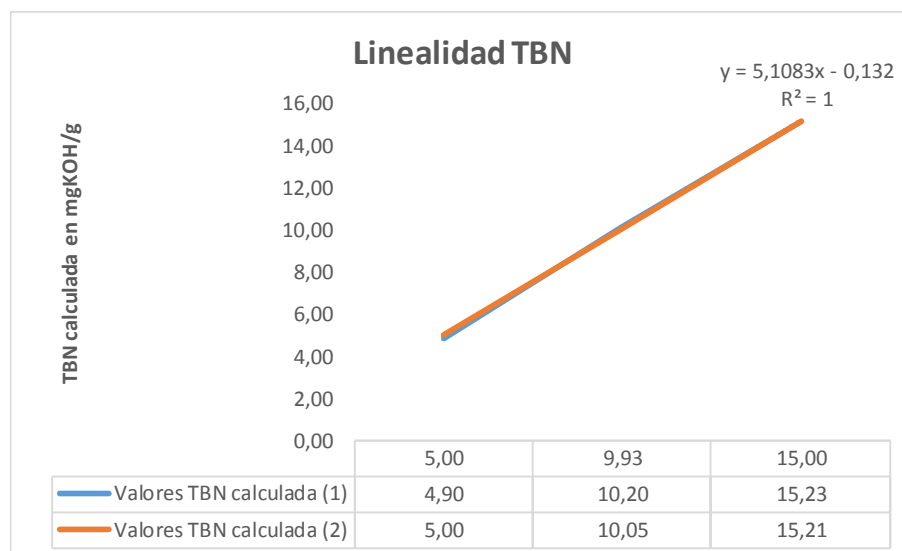
Método	Unidad
Viscosidad a 40°C	$\frac{mm^2}{s}$ (cSt)
Viscosidad a 100°C	

Método	Unidad
TBN	$\frac{mgKOH}{g}$

4.2.1.1. Desarrollo del mecanismo de control propuesto: linealidad para TBN

Se realiza un modelo de regresión lineal para la variable TBN en los 3 niveles de concentración, donde la variable explicativa está conformada por los valores de referencia del material certificado o interno y la variable de respuesta son los valores calculados por los analistas de laboratorio, tal como se muestra en la figura 4.1.

Figura 4.1 Modelo de regresión lineal simple para los valores de referencias y calculados de TBN



Elaborado por: Diana Elena Loor Díaz.

La figura 4.1 muestra que el modelo ajustado corresponde a un modelo lineal que describe la relación entre lo esperado y lo obtenido para TBN y que responde a una línea recta y que permite hacer predicciones sobre otros valores corregidos.

Se observa que el valor de ajuste corresponde prácticamente al 100% lo que implica un ajuste perfecto; es decir su coeficiente de correlación es 1

El intercepto es -0,132.

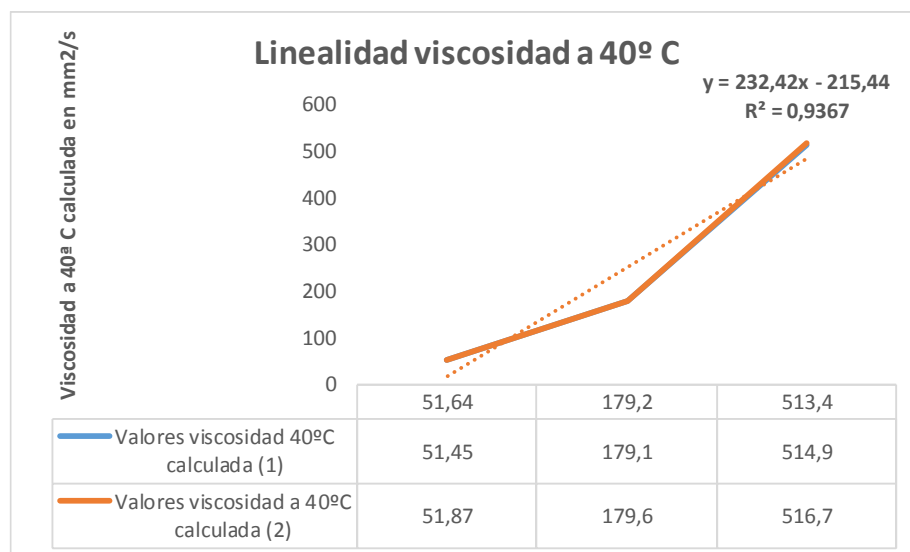
La pendiente es 5,1083

Como el valor p en la tabla ANOVA es 0,01, existe una relación estadísticamente significativa entre la concentración del material de referencia para TBN y el resultado obtenido sobre las soluciones, a un nivel de confianza del 95%.

4.2.1.2. Desarrollo del mecanismo de control propuesto: linealidad para viscosidad a 40°C

Se realiza un modelo de regresión lineal para la variable viscosidad en los 3 niveles de concentración, donde la variable explicativa está conformada por los valores de referencia del material certificado o interno y la variable de respuesta son los valores calculados por los analistas de laboratorio, tal como se muestra en la figura 4.2.

Figura 4.2 Modelo de regresión lineal simple para los valores de referencias y calculados de viscosidad a 40°C



Elaborado por: Diana Elena Loor Díaz.

La figura 4.2 muestra que el modelo ajustado corresponde a un modelo lineal que describe la relación entre lo esperado y lo obtenido para viscosidad a 40°C y que responde a una línea recta y que permite hacer predicciones sobre otros valores corregidos.

Se observa que el valor de ajuste corresponde a 0,9367 lo que implica un ajuste casi perfecto; es decir su coeficiente de correlación es de 0,9367.

El intercepto es -215,44.

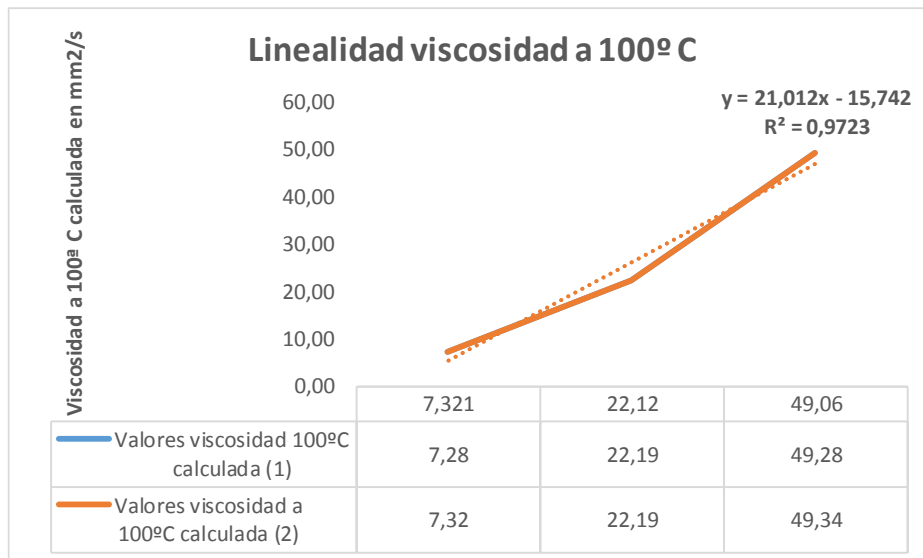
La pendiente es 232,42

Como el valor p en la tabla ANOVA es 0,0006, existe una relación estadísticamente significativa entre la concentración del material de referencia para viscosidad a 40°C y el resultado obtenido sobre las soluciones, a un nivel de confianza del 95%.

4.2.1.3. Desarrollo del mecanismo de control propuesto: linealidad para viscosidad a 100°C

Se realiza un modelo de regresión lineal para la variable viscosidad en los 3 niveles de concentración, donde la variable explicativa está conformada por los valores de referencia del material certificado o interno y la variable de respuesta son los valores calculados por los analistas de laboratorio, tal como se muestra en la figura 4.3.

Figura 4.3 Modelo de regresión lineal simple para los valores de referencias y calculados de viscosidad a 100°C



Elaborado por: Diana Elena Loor Díaz.

La figura 4.3 muestra que el modelo ajustado corresponde a un modelo lineal que describe la relación entre lo esperado y lo obtenido para viscosidad a 100°C y que responde a una línea recta y que permite hacer predicciones sobre otros valores corregidos.

Se observa que el valor de ajuste corresponde a 0,9723 lo que implica un ajuste casi perfecto; es decir su coeficiente de correlación es de 0,9723.

El intercepto es -15,742.

La pendiente es 21,012

Como el valor p en la tabla ANOVA es 0,0004, existe una relación estadísticamente significativa entre la concentración del material de referencia para viscosidad a 100°C y el resultado obtenido sobre las soluciones, a un nivel de confianza del 95%.

4.2.2. Desarrollo del método de evaluación: Precisión

En base a lo referente del punto 3.2.2, en líneas posteriores se procede con los cálculos de los resultados del mecanismo de control propuesto: precisión con los niveles de repetibilidad y reproducibilidad; de los 3 tipos de ensayo: TBN, viscosidad a 40°C y 100°C.

4.2.2.1. Desarrollo del mecanismo de control propuesto: precisión basada en repetibilidad y reproducibilidad para TBN.

El laboratorio dispone de 2 analistas ($k=2$) y a cada uno de ellos mide 2 veces ($n=2$) la variable TBN bajo la misma condición, tal como se detalla en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Mediciones de la variable TBN bajo la misma condición

Método	Analista 1	Analista 2
TBN	10,38	10,05
	10,19	9,77
	10,20	10,15

El promedio del analista 1 = 10,25, el promedio del analista 2 = 9,99

La varianza del analista 1 = 0,01, la varianza del analista 2 = 0,04

$$C = 0,04 / (0,01 + 0,04)$$

$$C = 0,77$$

Para $K=2$ y $n = 2$, el valor $C_0 = 0,998$

$0,77 < 0,998$ por lo tanto las varianzas son iguales.

Luego de haber comprobado que las varianzas son iguales, se procede a determinar:

S_r^2 (**varianza de repetibilidad**), como el promedio de las varianzas de repetibilidad de cada analista debido a que se demostró que las varianzas son iguales.

La media total es igual a $(10,25 + 9,99) / 2$ que es igual a $10,12$

$$S_r^2 = (0,01 + 0,04) / 2 = 0,03 \text{ (varianza de repetibilidad)}$$

$$S_r = 0,17 \text{ (desviación estándar de la repetibilidad)}$$

$$S = (10,25 - 10,12)^2 + (9,99 - 10,12)^2 = 0,03 \text{ (varianza de los promedios)}$$

$$S_L^2 = S - (S_r^2 / n) = 0,03 - (0,03 / 2) = 0,02$$

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2 = 0,02 + 0,03 = 0,05 \text{ (varianza reproducibilidad)}$$

$$S_R = 0,22 \text{ (desviación estándar de la reproducibilidad)}$$

4.2.2.2. Desarrollo del mecanismo de control propuesto: precisión basada en repetibilidad y reproducibilidad para viscosidad a 40°C.

El laboratorio dispone de 2 analistas ($k=2$) y a cada uno de ellos mide 2 veces ($n=2$) la variable viscosidad a 40°C bajo la misma condición, tal como se detalla en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Mediciones de la variable viscosidad a 40°C bajo la misma condición

Método	Analista 1	Analista 2
Viscosidad a 40° C	179,1	180,7
	178,7	179,6
	179,5	179,2

El promedio del analista 1 = 179,10, el promedio del analista 2 = 179,83

La varianza del analista 1 = 0,16, la varianza del analista 2 = 0,60

$$C = 0,60 / (0,16 + 0,60)$$

$$C = 0,79$$

Para $K=2$ y $n = 2$, el valor $C_0 = 0,998$

$0,79 < 0,998$ por lo tanto las varianzas son iguales.

Luego de haber comprobado que las varianzas son iguales, se procede a determinar:

S_r^2 (**varianza de repetibilidad**), como el promedio de las varianzas de repetibilidad de cada analista debido a que se demostró que las varianzas son iguales.

La media total es igual a $\bar{a} = (179,10 + 179,83) / 2$ que es igual a 179,47

$$S_r^2 = (0,16 + 0,60) / 2 = 0,38 \text{ (varianza de repetibilidad)}$$

$$S_r = 0,62 \text{ (desviación estándar de la repetibilidad)}$$

$$S = (179,10 - 179,47)^2 + (179,83 - 179,47)^2 = 0,27 \text{ (varianza de los promedios)}$$

$$S_L^2 = S - (S_r^2 / n) = 0,27 - (0,38 / 2) = 0,08$$

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2 = 0,08 + 0,38 = 0,46 \text{ (varianza reproducibilidad)}$$

$$S_R = 0,68 \text{ (desviación estándar de la reproducibilidad)}$$

4.2.2.3. Desarrollo del mecanismo de control propuesto: precisión basada en repetibilidad y reproducibilidad para viscosidad a 100°C.

El laboratorio dispone de 2 analistas ($k=2$) y a cada uno de ellos mide 2 veces ($n=2$) la variable viscosidad a 100°C bajo la misma condición, tal como se detalla en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Mediciones de la variable viscosidad a 100°C bajo la misma condición

Método	Analista 1	Analista 2
Viscosidad a 100° C	22,07	22,29
	22,19	22,3
	22,23	22,26

El promedio del analista 1 = 22,16, el promedio del analista 2 = 22,28

La varianza del analista 1 = 0,01, la varianza del analista 2 = 0,0004

$$C = 0,01 / (0,01 + 0,0004)$$

$$C = 0,94$$

Para $K=2$ y $n = 2$, el valor $C_0 = 0,998$

$0,94 < 0,998$ por lo tanto las varianzas son iguales.

Luego de haber comprobado que las varianzas son iguales, se procede a determinar:

La media total es igual a $(22,16 + 22,28) / 2 = 22,22$

$$S_r^2 = (0,01 + 0,0004) / 2 = 0,004 \text{ (varianza de repetibilidad)}$$

$$S_r = 0,06 \text{ (desviación estándar de la repetibilidad)}$$

$$S = (22,16 - 22,22)^2 + (22,28 - 22,22)^2 = 0,01 \text{ (varianza de los promedios)}$$

$$S_L^2 = S - (S_r^2/n) = 0,01 - (0,04/2) = 0,01$$

$$S_R^2 = S_L^2 + S_I^2 = 0,01 + 0,004 = 0,009 \text{ (varianza reproducibilidad)}$$

$$S_R = 0,09 \text{ (desviación estándar de la reproducibilidad)}$$

4.2.3. Desarrollo del método de evaluación: Veracidad

Para controlar la veracidad del método de ensayo mediante el mecanismo que se propone, se necesita determinar los porcentajes de recuperación y a través de ellos controlar la precisión. Esto consiste en comparar el resultado obtenido del método con los valores de referencias previamente definidos. Los datos mostrados en la tabla 4.5 servirán para el cálculo de los porcentajes de recuperación basados en tres niveles de concentración (baja, media y alta) por cada variable analizada y a través de valores de referencias obtenidos por materiales de referencia certificados o internos.

Tabla 4.5 Valores calculados basados en valores de referencias de material interno

Método	Material de Referencia Certificado o Material de Referencia Interno		Valores calculados
	Clasificación	Valor referencia	
Viscosidad 40°C	A (baja viscosidad)	51,64	51,45
	B (media viscosidad)	179,2	179,1
	C (alta viscosidad)	513,4	514,9
Viscosidad 100°C	A (baja viscosidad)	7,321	7,28
	B (media viscosidad)	22,12	22,19
	C (alta viscosidad)	49,06	49,28
TBN	X (baja concentración)	5,00	4,90
	Y (mediana concentración)	9,93	10,20
	Z (alta concentración)	15,00	15,23

4.2.3.1.Desarrollo del mecanismo de control de resultados: veracidad para TBN.

Haciendo uso de la expresión matemática:

% de recuperación = valores calculados de los parámetros/ valor de referencia de los parámetros.

Y con los datos de la tabla 4.5 se calcula la exactitud, medida a través del porcentaje de recuperación para los tres niveles de concentración, tal como se muestra en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Porcentajes de recuperación para los 3 niveles de TBN

Método	% Recuperación basado en el material de Referencia Certificado o Material de Referencia Interno	
	Clasificación	% recuperación
TBN	X (baja concentración)	97,91%
	Y (mediana concentración)	102,70%
	Z (alta concentración)	101,55%

4.2.3.2.Desarrollo del mecanismo de control de resultados: veracidad para viscosidad a 40°C.

Haciendo uso de la expresión matemática:

% de recuperación = valores calculados de los parámetros/ valor de referencia de los parámetros.

Y con los datos de la tabla 4.5 se calcula la exactitud, medida a través del porcentaje de recuperación para los tres niveles de concentración, tal como se muestra en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Porcentajes de recuperación para los 3 niveles de viscosidad 40°C

Método	% Recuperación basado en el material de Referencia Certificado o Material de Referencia Interno	
	Clasificación	% recuperación
Viscosidad 40°C	A (baja viscosidad)	99,63%
	B (media viscosidad)	99,94%
	C (alta viscosidad)	100,29%

4.2.3.3.Desarrollo del mecanismo de control de resultados: veracidad para viscosidad a 100°C.

Haciendo uso de la expresión matemática:

% de recuperación = valores calculados de los parámetros/ valor de referencia de los parámetros.

Y con los datos de la tabla 4.5 se calcula la exactitud, medida a través del porcentaje de recuperación para los tres niveles de concentración, tal como se muestra en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Porcentajes de recuperación para los 3 niveles de viscosidad 100°C

Método	% Recuperación basado en el material de Referencia Certificado o Material de Referencia Interno	
	Clasificación	% recuperación
Viscosidad @100°C	A (baja viscosidad)	99,37%
	B (media viscosidad)	100,32%
	C (alta viscosidad)	100,45%

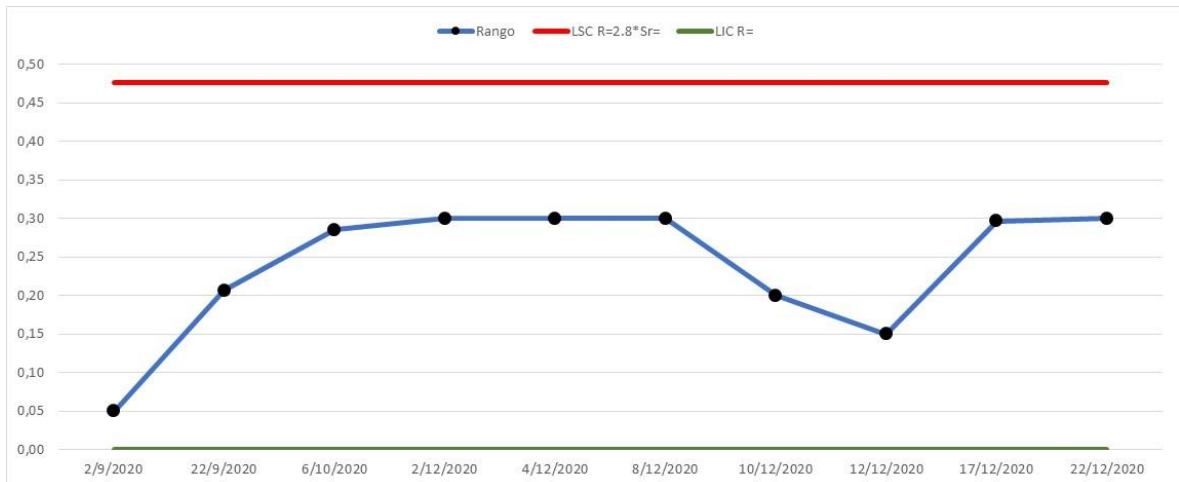
4.3. Construcción carta de control para precisión del método de ensayo del laboratorio.

Las cartas de control que se construyen para el método de ensayo en el laboratorio corresponden al periodo de tiempo analizado para el presente estudio. Son elaboradas para dos variables: TBN y viscosidad a 40°C y 100°C, y se procede a calcular los siguientes valores:

- Desviación estándar de la repetibilidad para TBN $S_r = 0,17$.
- Desviación estándar de la reproducibilidad para TBN $S_R = 0,22$.
- Desviación estándar de la repetibilidad para viscosidad a 40°C $S_r = 0,62$.
- Desviación estándar de la reproducibilidad para viscosidad a 40°C $S_R = 0,68$.
- Desviación estándar de la repetibilidad para viscosidad a 100°C $S_r = 0,06$.
- Desviación estándar de la reproducibilidad para viscosidad a 100°C $S_R = 0,09$.

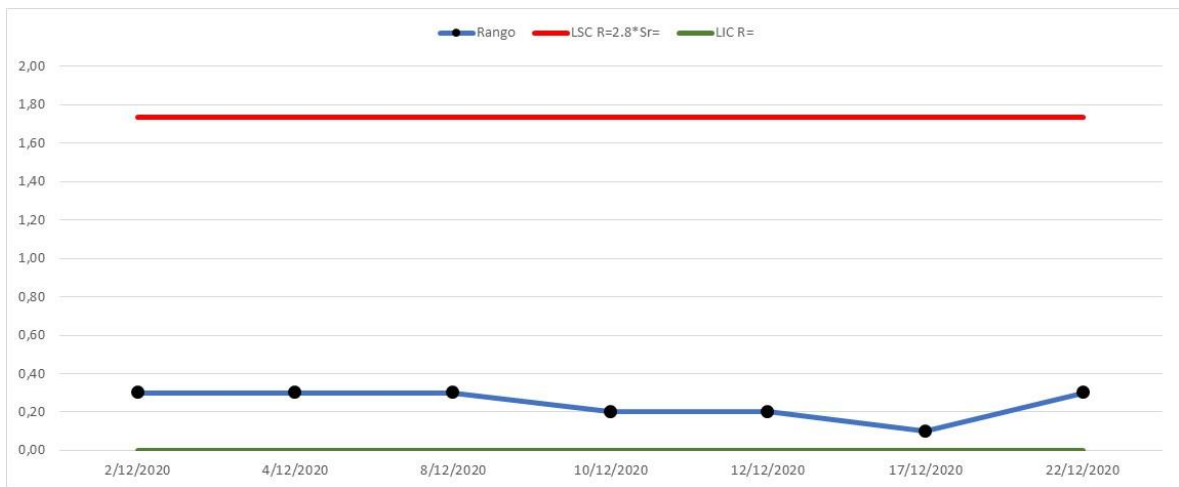
Al efectuar los cálculos antes descritos, en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se presentan la carta de control desarrolladas.

Figura 4.4 Carta de control para el rango TBN: evaluación de la precisión del método, Repetibilidad



Elaborado por: Diana Elena Loor Díaz.

**Figura 4.5 Carta de control para el rango viscosidad 40°C:
evaluación de la precisión del método, Repetibilidad**



Elaborado por: Diana Elena Loor Díaz.

**Figura 4.6 Carta de control para el rango viscosidad 100°C:
evaluación de la precisión del método, Repetibilidad**



Elaborado por: Diana Elena Loor Díaz.

Basado en la explicación desarrollada en el 3.3, el LCS lo obtenemos multiplicando por 2,8 (ISO 5725-6:1994) los valores obtenidos de las desviaciones de repetibilidad para las diferentes variables: TBN, viscosidad 40°C y 100°C.

En los gráficos de control mostrados y confeccionados en condiciones de repetibilidad, se plotearon los resultados de las mediciones controladas en condiciones de trabajo diario, esto permite conocer la distribución real de los valores del control.

Los gráficos mostraron un comportamiento que se acerca al control estadístico definido como “bajo control”, aunque se debe señalar que en el gráfico DE TBN se evidenció la ocurrencia de valores más fluctuantes, que alerta sobre discretos incrementos de la variabilidad de los resultados, sin una tendencia definida hacia un cambio en la exactitud.

La aplicación de estos métodos estadísticos en forma de gráficos de control, resultaron herramientas que permitieron una evaluación rápida de la calidad del ensayo realizado, pues resultan sencillos de aplicar por los analistas, y además permiten visualizar de forma rápida el comportamiento de la precisión y exactitud del ensayo.

No se presentan los gráficos de control para reproducibilidad porque los datos fueron tomados en el laboratorio en condiciones de repetibilidad, esto conlleva a que es sumamente necesario que el laboratorio analizado acoja estas prácticas a fin de asegurar la validez de los resultados obtenidos durante los ensayos.

Este proyecto a más de proponer una metodología deja como anexos los formatos para que el laboratorio realice mediciones en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, estos formatos tienen por objetivo facilitar todo este proceso ya que estos formatos están en un Excel debidamente formulado para una correcta automatización empírica, ver anexo 3.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

Del análisis del check list para evaluación de cumplimiento de los requisitos de la ISO 17025:2017, se concluye que la situación actual del laboratorio, referente a la cláusula 7.7.1, es que sí utilizan termómetros y cronómetros calibrados para dar cumplimiento al uso de instrumentos alternativos y calibrados para obtener resultados trazables; y el único proceso sistemático definido documentalmente e implementado de manera eficaz, es llenar un registro diario para verificar el funcionamiento y así cumplir con comprobaciones funcionales del equipamiento de ensayo y de medición. Mientras que en los puntos donde existen menos avances son los siguientes: comparaciones intralaboratorio y ensayos de muestras ciegas. En referencia a la cláusula 7.7.2, no existen mayores avances en los puntos expuestos y es de suma importancia que el laboratorio haga seguimientos al desempeño con la comparación de resultados de otros laboratorios, que tales comparaciones se planeen y revisen; y que éstas incluyan participación en pruebas de aptitud y comparaciones con diferentes laboratorios internos.

Del análisis de linealidad para el mecanismo de control propuesto, se concluye existe una relación estadísticamente significativa entre la concentración de los materiales de referencia de TBN, viscosidad al 40°C y a 100°C y los resultados obtenidos sobre las soluciones de estos tres parámetros.

Del análisis de precisión para el mecanismo de control propuesto, se concluye que tanto para TBN y viscosidad a 40°C y 100°C las varianzas entre los analistas son iguales.

Del análisis de exactitud para el mecanismo de control propuesto, se concluye que los porcentajes de recuperación para TBN, viscosidad a 40°C y a 100°C fueron calculados para tres tipos de niveles de concentración y se obtuvieron los siguientes resultados. TBN: baja (97,91%), medio (102,70%), alto (101,55%). Viscosidad 40°C: baja (99,63%), media (99,94%), alta (100,29%). Viscosidad 100°C: baja (99,37%), media (100,32%), alta (100,45%).

En base a los hallazgos obtenidos a lo largo del presente proyecto, en especial a los referentes al análisis de linealidad, precisión y exactitud, se acepta la hipótesis planteada en vista que es posible verificar que el laboratorio obtiene resultados fiables y precisos mediante la metodología planteada, logrando así que los procesos del laboratorio cumplan con los requerimientos técnicos de la norma ISO 17025:2017.

Como los valores de reproducibilidad (varianzas) son mayores a los valores de repetibilidad (varianzas), para las 3 variables de estudio: TBN, viscosidad a 40°C y 100°C, esto sugiere que se necesita entrenar al operador, ya sea al manipular los instrumentos utilizados en el laboratorio o en la toma de datos. Además, esto sugiere que el instrumento o instrumentos de medición no requieren mantenimiento y se descarta cualquier indicio que no son los adecuados para la medición.

5.2. Recomendaciones

Se recomienda que el laboratorio de lubricantes, que ha sido objeto de este estudio acoja la metodología propuesta para controlar los resultados obtenidos y que a su vez les servirá para la acreditación de la norma ISO 17025, especialmente en las cláusulas 7.7.1 y 7.7.2.

Se recomienda que el laboratorio a más de acoger la metodología propuesta, levante las mediciones que efectúen en condiciones de reproducibilidad, adicional a la de repetibilidad que realizan actualmente. Esto robustecerá el mecanismo de control desarrollado a lo largo de este proyecto de titulación. En el anexo 3 se dejan los formatos estandarizados para que se pueda controlar la precisión por repetibilidad y reproducibilidad.

Se recomienda que se consigan materiales de referencias estándares para el ensayo de TBN.

6. Referencias

INSTITUTO ECUATORIANO DE NORMALIZACIÓN, R. S. (2014). Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición. parte 6: utilización en la práctica de los valores de exactitud (ISO 5725-6:1994, IDT).

Latorre Mendoza, C. A. (2018). Diseño metodológico para la transición a la norma ISO 9001: 2015 del sistema de gestión de calidad de la empresa de Cimentación Fundaciones Y Pilotajes SAS.

Acuña, J. A. (2012). Control de Calidad. Un enfoque integral y estadístico. Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Gallo García, E. J., González Esquivel, K. J. (2009). Caracterización de un material de referencia interno de amoxicilina a partir de un estándar de referencia USP, en el Laboratorio de Control de Calidad de Medicamentos de la UNAN-León, durante el periodo de febrero a mayo de 2009 (Doctoral dissertation).

Orjuela Cárdenas, L. X., & Triana Carpetta, L. N. (2016). Desarrollo del Sistema de Gestión de Calidad Bajo la Norma ISO 9001: 2015 para Montacargas De Occidente Al Dia Ltda.

Gomez Solano, L. M. Guia metodológica para cumplimiento de los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración ntc-iso/iec 17025: 2017 articulada con la ntc-iso 9001: 2015 en la direccion de laboratorios del servicio geologico colombiano.

Thompson, M., Ellison, S. L., & Wood, R. (2002). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 835-855.

Aliverdi, R., Naeni, L. M., & Salehipour, A. (2013). Monitoring project duration and cost in a construction project by applying statistical quality control charts. *International Journal of Project Management*, 31(3), 411-423.

Armas Tapia, C. A. (2019). Diseño de un sistema de gestión basado en la norma ISO/IEC 17025: 2017 (requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración) para el laboratorio de higiene y salud ocupacional de la carrera de ingeniería industrial de la Universidad Técnica del Norte (Bachelor's thesis).

Kazmierczak, S. C. (2003). Laboratory quality control: using patient data to assess analytical performance.

Subcommittee, A. S. T. M. (2006). Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids:(and Calculation of Dynamic Viscosity). ASTM International.

Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC) (2005). Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y de los resultados de mediciones. guía práctica para el uso de la NTC 3529-2 (ISO 5725-2) en el diseño, implementación y análisis estadístico de resultados.

7. Apéndices y anexos

Anexo 1. Evaluación del cumplimiento de las cláusulas 7.7.1 y 7.7.2 de la norma ISO 17025:2017.

No./ Referencia norma	Requisito	Calificación	Explicación	Evidencia
7.7.1	¿Cuenta el laboratorio con un procedimiento para hacer el seguimiento de la validez de los resultados?	NDNA	El procedimiento existente no incluye el seguimiento de la validez de los resultados.	Procedimiento para el control de los equipos de inspección, medición y ensayo.
	¿Permite el registro de datos que las tendencias sean detectables y se aplican técnicas estadísticas para la revisión de los resultados?	NDA	Las cartas de control empleadas no están documentadas	El laboratorio cuenta con Cartas de control para los equipos.
	¿Se planean y revisan seguimientos a la validez de resultados ?	NDNA	-	No existen evidencias
	¿Se incluyen en seguimientos a la validez de resultados, sin limitarse a: a) uso de materiales de referencia o materiales de control de calidad?;	NDA	Se utiliza material de referencia, pero por su alto valor no se frecuente su uso.	Certificado de referencia estándar de viscosidad: S60 – S600 – S200 Certificado de análisis CONOSTAN Estándar de número base (10 mg KOH/g)
	b) el uso de instrumentos alternativos y calibrados para obtener resultados trazables?	SI	Se utilizan termómetros y cronómetros calibrados trazables al sistema internacional.	Certificado de calibración para cronómetro N° 1051-10118700 Certificado de calibración para termómetro N° CC-0215-008-21
	c) comprobaciones funcionales del equipamiento de ensayo y de medición?;	DI	Se comprueba: Conexión correcta del equipo Temperatura adecuada para el ensayo	Desempeño de equipos de prueba FOR CC 10

No./ Referencia norma	Requisito	Calificación	Explicación	Evidencia
			Corrida de patrón interno para verificar funcionalidad.	
	d) uso de patrones de verificación o patrones de trabajo con gráficos de control?, cuando sea aplicable	NDA	Se utilizan patrones internos (no validados) con sus gráficos de control	Patrón interno: Nombre: Aceite Patrón Código: LU0120
	e) comprobaciones intermedias en equipos de medición?;	NDA	Se hacen comprobaciones intermedias con termómetros calibrados pero solo con un equipo.	No existe registro
	f) repetición del ensayo o calibración utilizando los mismos métodos o métodos diferentes?;	NDNA	-	No existen evidencias
	g) reensayo o re calibración de los ítems conservados?;	NDNA	-	No existen evidencias
	h) correlación de resultados para diferentes características de un ítem?;	NDNA	-	No existen evidencias
	i) revisión de los resultados informados?;	NDA	Se revisan los informes pero no existen registros de las revisiones.	
	j) comparaciones intralaboratorio?;	NDNA	-	No existen evidencias
	k) ensayos de muestras ciegas?.	NDNA	-	No existen evidencias
7.7.2	¿El laboratorio hace seguimientos al desempeño con la comparación de resultados de otros laboratorios?	-	No existen evidencias	-
	¿Estos seguimientos del desempeño se planean y revisan?	-	No existen evidencias	-
	¿Los seguimientos de desempeño incluyen, sin limitarse a, uno o ambos de lo siguiente; participación en pruebas de aptitud?; participación en comparaciones con diferentes laboratorios internos en pruebas de aptitud?	-	No existen evidencias	-

Anexo 2. Tabla de prueba de Cochran

Prueba de homogeneidad de varianzas de Cochran

$\alpha = 0.05$

<i>k</i>	<i>n</i>													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	17	37	145	1000
2	0.998	0.975	0.939	0.905	0.877	0.853	0.833	0.815	0.801	0.788	0.734	0.660	0.581	0.500
3	0.966	0.870	0.797	0.745	0.707	0.677	0.653	0.633	0.616	0.602	0.546	0.474	0.403	0.333
4	0.906	0.767	0.684	0.628	0.589	0.559	0.536	0.517	0.501	0.488	0.436	0.372	0.309	0.250
5	0.841	0.683	0.598	0.544	0.506	0.478	0.456	0.438	0.424	0.411	0.364	0.306	0.251	0.200
6	0.780	0.616	0.532	0.480	0.444	0.418	0.398	0.381	0.368	0.336	0.313	0.261	0.211	0.166
7	0.727	0.561	0.480	0.430	0.397	0.372	0.353	0.338	0.352	0.315	0.275	0.227	0.183	0.142
8	0.679	0.515	0.437	0.391	0.350	0.336	0.318	0.304	0.292	0.282	0.246	0.202	0.161	0.125
9	0.638	0.477	0.402	0.358	0.328	0.306	0.290	0.276	0.265	0.256	0.222	0.182	0.144	0.111
10	0.602	0.445	0.373	0.331	0.302	0.282	0.266	0.254	0.243	0.235	0.203	0.165	0.130	0.100

$\alpha = 0.01$

<i>k</i>	<i>n</i>													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	17	37	145	1000
2	0.999	0.995	0.979	0.958	0.937	0.917	0.898	0.882	0.867	0.853	0.794	0.706	0.606	0.500
3	0.993	0.942	0.883	0.831	0.793	0.760	0.733	0.710	0.691	0.674	0.605	0.515	0.423	0.333
4	0.967	0.864	0.781	0.711	0.676	0.641	0.612	0.589	0.570	0.553	0.488	0.405	0.325	0.250
5	0.927	0.788	0.693	0.632	0.587	0.553	0.525	0.503	0.485	0.469	0.409	0.335	0.264	0.200
6	0.882	0.721	0.625	0.563	0.519	0.486	0.460	0.440	0.422	0.408	0.352	0.285	0.222	0.166
7	0.837	0.664	0.568	0.508	0.465	0.434	0.410	0.391	0.375	0.361	0.310	0.249	0.192	0.142
8	0.794	0.615	0.520	0.462	0.422	0.393	0.370	0.352	0.337	0.324	0.277	0.221	0.170	0.125
9	0.754	0.572	0.481	0.425	0.387	0.359	0.337	0.320	0.306	0.295	0.251	0.199	0.152	0.111
10	0.717	0.535	0.446	0.393	0.357	0.330	0.310	0.294	0.251	0.270	0.281	0.181	0.137	0.100

Anexo 3. Formatos estandarizados para repetibilidad y reproducibilidad

TBN

Fecha	2-sep.-20	2-sep.-20	22-sep.-20	22-sep.-20	6-oct.-20	6-oct.-20	2-dic.-20	2-dic.-20	4-dic.-20	4-dic.-20	8-dic.-20	8-dic.-20	10-dic.-20	10-dic.-20	12-dic.-20	12-dic.-20	17-dic.-20	17-dic.-20	22-dic.-20	22-dic.-20
Analista	SS	JU	SS	JU	SS	JU	SS	JU	SS	JU	JU	SS	SS	JU	SS	JU	SS	JU	SS	JU
Resultado	10,09	10,14	10,08	9,87	10,13	10,42	10,45	10,15	9,85	10,15	10,35	10,05	10,15	10,35	10,05	10,20	10,35	10,05	9,90	10,20
Rango	0,05		0,21		0,29		0,30		0,30		0,30		0,20		0,15		0,30		0,30	
LSC R=2.8*Sr=	0,48		0,48		0,48		0,48		0,48		0,48		0,48		0,48		0,48		0,48	
LIC R=	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00	
LSC R=2.8*SR=	0,62		0,62		0,62		0,62		0,62		0,62		0,62		0,62		0,62		0,62	

Viscosidad 40°C

Fecha	2-dic.-20	2-dic.-20	4-dic.-20	4-dic.-20	8-dic.-20	8-dic.-20	10-dic.-20	10-dic.-20	12-dic.-20	12-dic.-20	17-dic.-20	17-dic.-20	22-dic.-20	22-dic.-20
Analista	SS	JU	SS	JU	JU	SS	SS	JU	SS	JU	SS	JU	SS	JU
Resultado	127,50	127,20	127,40	127,10	127,30	127,60	127,20	127,40	127,10	127,30	127,50	127,40	127,20	127,50
Rango	0,30		0,30		0,30		0,20		0,20		0,10		0,30	
LSC R=2.8*Sr=	1,74		1,74		1,74		1,74		1,74		1,74		1,74	
LIC R=	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00	
LSC R=2.8*SR=	1,90		1,90		1,90		1,90		1,90		1,90		1,90	

Viscosidad 100°C

Fecha	2-dic.-20	2-dic.-20	4-dic.-20	4-dic.-20	8-dic.-20	8-dic.-20	10-dic.-20	10-dic.-20	12-dic.-20	12-dic.-20	17-dic.-20	17-dic.-20	22-dic.-20	22-dic.-20
Analista	SS	JU	SS	JU	JU	SS	SS	JU	SS	JU	SS	JU	SS	JU
Resultado	13,35	13,32	13,34	13,36	13,33	13,35	13,30	13,33	13,35	13,33	13,35	13,33	13,36	13,34
Rango	0,03		0,02		0,02		0,03		0,02		0,02		0,02	
LSC R=2.8*Sr=	0,17		0,17		0,17		0,17		0,17		0,17		0,17	
LIC R=	0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00	
LSC R=2.8*SR=	0,25		0,25		0,25		0,25		0,25		0,25		0,25	