

Accuracy study of a pH meter with Minitab.

Ing. Mario Iván Salas Domínguez.

^a Universidad Tecnológica de Aguascalientes, msalas@utags.edu.mx, Aguascalientes, Aguascalientes, México.

Resumen

Este trabajo se origina como parte de un proyecto de seis sigma encaminado a reducir el número de piezas metálicas rechazadas por la característica de color en la planta de Techengineering en la ciudad de Aguascalientes, Aguascalientes. Como parte del análisis de causa y efecto se identificó al pH de la solución de pasivado como una de las variables de entrada que podría impactar al color. Previo al desarrollo del experimento para determinar cualitativa y cuantitativamente las variables de entrada, se verificó la confiabilidad de los instrumentos de medición. El presente trabajo tiene como objetivo mostrar el proceso de evaluación de la exactitud del pHmetro. El pHmetro evaluado fue un instrumento Hanna Modelo HI 9813-5 con una resolución de 0.1 unidades y un rango de operación de 0-14 unidades, como estándares se utilizaron 7 soluciones buffer abarcando un rango de 1 a 13 de pH. Para cada solución buffer se llevaron a cabo 10 réplicas de forma aleatoria de lectura de pH. Usando el estudio de linealidad y sesgo en Minitab 16®, el cual arroja el gráfico y estadísticos de la regresión lineal de las lecturas de pH del instrumento de medición para cada estándar, se pudo concluir que el instrumento presentaba la exactitud necesaria en el rango de operación en el que se realizaría el experimento.

Palabras clave— Exactitud, linealidad, Minitab, sesgo, Sistema de medición,

Abstract

This work comes from as part of a six sigma project aimed at reducing the number of metal parts rejected by the color feature at the Techengineering plant in the city of Aguascalientes, Aguascalientes. As part of the cause and effect analysis, the pH of the sealing solution was identified as one of the input variables that could impact color. Before the development of the experiment to determine qualitatively and quantitatively the input variables, the reliability of the measuring instruments was verified. The present work aims to show the process of evaluation of the accuracy of the pH meter. The pH meter evaluated was a Hanna Model HI 98130 instrument with a resolution of 0.1 units and an operating range of 0-14 units, as standard 7 buffer solutions were used covering a range of 1 to 13 pH. For each of the buffers, 10 replications were randomly carried out to read the pH. Using the study of linearity and bias in Minitab 16®, which shows the graph and statistics of the linear regression of the pH readings of the measuring instrument for each standard, it was concluded that the instrument presented the necessary accuracy in the range of operation in which the experiment would be performed.

Keywords— Accuracy, Bias, linearity. Minitab, MSA,

1. INTRODUCCIÓN

El sector automotriz ha logrado un amplio desarrollo en la región centro del país siendo Aguascalientes una ciudad que ha sido beneficiada por esta industria. Sin embargo, este beneficio conlleva la demanda a las pequeñas y medianas empresas para cumplir con los altos estándares de calidad que demanda esta industria de la manufactura. En este proyecto, se presenta un elemento en la solución de un problema de calidad en la característica de color de placas metálicas galvanizadas en la empresa Techengineering empleando la metodología seis sigma. Una de las variables de entrada identificada, fue el pH de la solución en la etapa de pasivado de aquí la necesidad de que el instrumento de medición del pH, fuese verificado en su confiabilidad previo al diseño del experimento para cuantificar su impacto en la variable de salida, que para el caso era el color. Para llevar a cabo está verificación, se realizó un estudio de linealidad y sesgo del pHmetro marca Hanna Modelo HI 98130 con una resolución de 0.1 unidades y un rango de operación de 0-14 unidades, como estándares se utilizaron 7 soluciones buffer abarcando un rango de 1 a 13 de pH. Para cada solución buffer se llevaron a cabo 10 réplicas de forma aleatoria de lectura de pH, usando el estudio de linealidad y sesgo en Minitab 16®.

2. CONTENIDO

2.1. Fundamento

Para [1] la confiabilidad de un sistema de medición se encuentra estrechamente ligada a la calidad de los datos que este arroja, de aquí, que la evaluación de un sistema de medición, reside en la validación estadística de los datos que este genera como resultado de la comparación de un estándar contra la magnitud física o química que se desea evaluar.

Para todo sistema de medición las características que se deben de buscar son [2].

- Exacto, esta característica está relacionada con la capacidad del sistema de medición para que los valores obtenidos estén cerca del valor verdadero.
- Preciso está relacionado con la capacidad del sistema de medición para que la dispersión de los valores sea mínima.
- Resolución está relacionada con la capacidad del instrumento de medición de poder discriminar entre piezas similares
- Estabilidad es la capacidad del sistema de medición de mantener su confiabilidad a lo largo del tiempo.

Una forma de evaluar la exactitud de un sistema de medición es mediante el estudio de linealidad y sesgo.

Para [3] sesgo es la diferencia entre un valor de referencia o patrón y la lectura correspondiente del instrumento, mientras que el concepto de linealidad, lo define como el sesgo en todo el rango de operación del instrumento.

Para [1] el sesgo se define como “La diferencia entre el promedio de las mediciones observadas (intentos sobre condiciones de repetibilidad) y el valor referencia; históricamente referido como exactitud el sesgo es evaluado y expresado como un solo punto dentro del rango de

operación del sistema de medición” y la linealidad como “La diferencia en errores de sesgos sobre el rango de operación esperado del sistema de medición. En otros términos, linealidad expresa la correlación de errores de sesgos múltiples e independientes sobre el rango de operación”. Con base en estos conceptos es posible establecer los requerimientos para realizar cada uno de estos estudios en el sistema de medición de variables.

Para el caso del sesgo [3] propone los siguientes componentes, para realizar el estudio de sesgo.

- Un operador.
- Un estándar dentro del rango del instrumento.
- Un instrumento de medición.

Para el caso de la linealidad.

- Un operador.
- Varios estándares dentro del rango del instrumento.
- Un instrumento de medición.

Tanto para la linealidad como para el sesgo [1] recomienda realizar al menos 10 lecturas para el estándar y para el caso de la linealidad recomienda al menos 5 estándares distribuidos uniformemente dentro del rango del instrumento y leídos de forma aleatoria.

El valor del sesgo está dado por la ecuación propuesta por [1] $sesgo_i = y_i - Ref$ [1]

Donde:

y_i Son los i valores obtenidas por el instrumento resultado de las mediciones del estándar.

Ref Es el valor de referencia o estándar

En base al concepto de sesgo se desea que las lecturas del instrumento de medición sean iguales a las de la referencia de tal forma que la hipótesis que se plantea es

$$H_0 \text{ Sesgo} = 0[2]$$

$$H_1 \text{ Sesgo} \neq 0[3]$$

La hipótesis nula es probada en su significancia estadística usando una prueba t de la media del sesgo y su correspondiente pvalor, para medir la magnitud del sesgo, [3] y [4] proponen un índice con respecto a la variación del proceso o tolerancia con la siguiente fórmula

$$\%sesgo = 100 \times \frac{|Promedio \ de \ sesgo|}{Variación \ del \ proceso \ o \ Tolerancia}[4]$$

La evaluación de la linealidad se basa en la pendiente de la recta ajustada a los valores de los sesgos para cada uno de los estándares.[5] Para este estudio se busca que los sesgos que presentan cada uno de los valores de los estándares sean iguales por lo que asumiendo a la ecuación de la recta de regresión como

$$y = ax + b[5]$$

Donde:

a es la pendiente de la recta de regresión.

b es la ordenada en el origen

Se busca probar que:

$$H_0 \ a = 0[6]$$

$$H_1 \ a \neq 0[7]$$

Geoméricamente esperamos obtener una línea horizontal de la recta de regresión lineal obtenida a partir del gráfico de sesgos contra estándares. Para [1], [3] la magnitud de la linealidad se calcula mediante

$$Linealidad = |a|(Variación \ del \ proceso \ o \ Tolerancia)[8]$$

El porcentaje de linealidad se calcula como

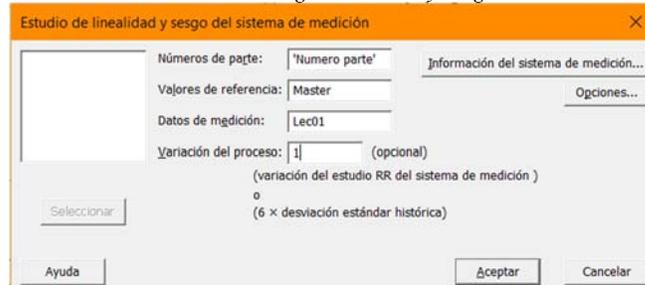
$$\%Linealidad = 100 * Linealidad / Variación \ del \ proceso \ o \ Tolerancia) [9]$$

[3] propone como porcentaje óptimo para el sesgo y la linealidad un máximo de 10%.

2.2. Metodología

Para llevar a cabo el estudio de linealidad y sesgo en el pHmetro, se utilizó un equipo Hanna Modelo HI 9813-5 con una resolución de 0.1 unidades y un rango de operación de 0-14 unidades, como estándares se usaron soluciones tampón marca Hysel con valores de pH a 25°C de 1.0, 2.0, 4.0, 7.0, 9.0, 11.3, 13.0. Como primer paso se generó una hoja de lectura aleatoria en Minitab 16 con los parámetros de un operador, siete estándares y diez replicas utilizando la secuencia de comandos Estadísticas > Herramientas de calidad > Estudio del sistema de medición > Crear hoja de trabajo de estudio R&R del sistema de medición. Con la hoja de recolección de datos aleatoria se procedió a tomar la lectura de pH con el instrumento de medición y las soluciones buffer en baño maría a temperatura controlada de 25°C para evitar realizar ajustes de pH por diferencia de temperatura entre el valor estándar del buffer y la temperatura de lectura. En base al arreglo de estándares y replicas se realizaron 70 lecturas aleatorias. Los datos recolectados de pH se registraron en la hoja de trabajo de Minitab. Para llevar a cabo el análisis de los datos en Minitab® se ejecutó la siguiente secuencia de comandos Estadísticas > Herramientas de calidad > Estudio del sistema de medición > Estudio de linealidad y sesgo del sistema de medición. Con esta secuencia de comandos Minitab presenta el cuadro de dialogo mostrado en la Ilustración 1 Cuadro de diálogo linealidad y sesgo Minitab®, en donde se asignan las variables correspondientes y el valor de 1 a la variación del proceso que corresponde con la tolerancia de una unidad de pH.

Ilustración 1 Cuadro de diálogo linealidad y sesgo Minitab®.



Fuente: Elaboración propia

2.3. Componentes del reporte de salida

El reporte de salida de Minitab se observa en la Ilustración 2 Reporte linealidad y sesgo Minitab®. La recta continua negra del gráfico sesgo valor de referencia corresponde con la recta de regresión lineal ajustada a los valores de sesgo que corresponden con los puntos negros, esperamos una línea horizontal para poder descartar la presencia de linealidad. Las líneas punteadas de color rojo corresponden con el intervalo de confianza de la regresión lineal se busca que la línea punteada azul del sesgo cero se encuentre entre estas líneas para poder confirmar las hipótesis [2] y [6] de ausencia de linealidad y sesgo. Los puntos rojos corresponden con los valores de sesgo promedio para cada uno de los estándares, buscamos que estos puntos se localicen lo más cercano a la línea punteada azul del sesgo cero. La otra sección es la linealidad del sistema de medición en la que se presentan los valores correspondientes a los coeficientes de la pendiente y la ordenada en el origen de la ecuación [5] así como su error estándar y el pvalor respectivo, se busca un valor de la pendiente próxima a 0 y un pvalor mayor a 0.05 para poder aceptar la hipótesis [6] y concluir que no existe linealidad. R-cuad es el coeficiente de correlación que indica en porcentaje que tanto los puntos se ajustan a la recta se busca que el valor sea próximo a 100%. El sesgo del sistema de medición mide el sesgo promedio de cada uno de los estándares y el sesgo promedio de todos los estándares, así como los porcentajes respectivos y el valor p para poder establecer su significancia estadística. El gráfico del porcentaje de la variación del proceso muestra un gráfico de barras de aportación tanto de linealidad como del sesgo.

2.4. Análisis de resultados.

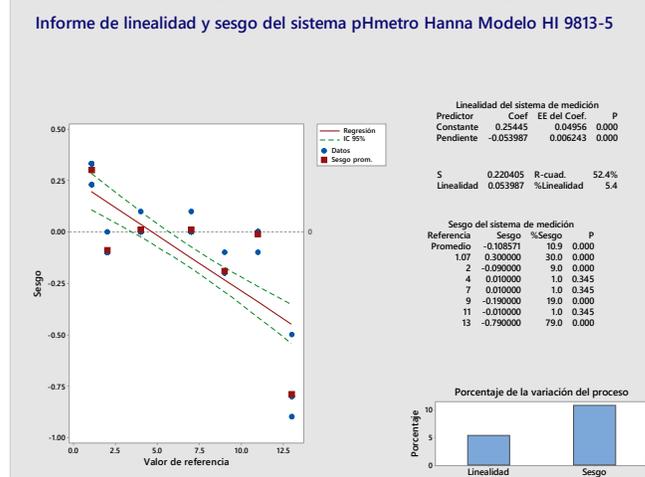
El primer elemento que debemos de evaluar es la linealidad, la recta de regresión que muestra el gráfico de sesgo vs valor de referencia muestra una inclinación que nos indica la presencia de linealidad en el estudio. Esta afirmación se confirma por valor $p < 0.05$ lo que nos indica que debemos de rechazar la hipótesis nula [6] y concluir que la linealidad es significativa. La recomendación de [6] es que si el estudio presenta linealidad, que es nuestro caso, entonces se debe de interpretar los valor de sesgo por cada estándar, en lugar del valor del sesgo promedio. Revisando estos valores, los estándares con un pH de 4, 7 y 11 presentan un valor $p > 0.05$ por lo que podemos aceptar la hipótesis nula [2] y concluir que no presentan sesgo. Los valores del estándar con pH de 1.07 y 13 presentan un sesgo significativo y mayor al recomendado del 10% mientras que el estándar con un pH de 2 muestra un sesgo estadísticamente significativo, pero este es inferior al recomendado de 10%. A pesar de que la linealidad del instrumento es significativa la magnitud de esta no sobrepasa del recomendado del 10%.

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De los resultados del procesamiento de la recolección de datos del estudio de linealidad y sesgo se observa que el valor de la pendiente de la correlación de -0.053447 por lo que el porcentaje de linealidad es de 5.3% magnitud que se encuentra dentro de lo recomendado sin embargo es conveniente que se

mejore mediante la calibración del instrumento en los valores extremos de 1 y 13. Podemos concluir que el instrumento es adecuado para el diseño de experimento a realizar si esta se encuentra dentro de un rango de operación de 2 a 7 unidades en las que no presenta sesgo o este se encuentra dentro de lo recomendado.

Ilustración 2 Reporte linealidad y sesgo Minitab®



Fuente: Elaboración propia

4. REFERENCIAS

- [1] AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP (AIAG), *Measurement System Analysis, Reference Manual*, 4ta ed. p. 3, 213, 2010.
- [2] H. Gutiérrez Pulido and R. de la Vara Salazar, *Control estadístico de la calidad y Seis Sigma*, 3rd ed. México D.F.: Mc Graw Hill, 2013.
- [3] E. J. E. Vázquez, *Seis-Sigma Metodología y Técnicas.*, 1er Edició. México D.F.: LIMUSA, pp. 60–62, 2004.
- [4] Minitab INC., “Métodos y fórmulas para el sesgo del sistema de medición - Minitab.” [en línea]. Disponible en : <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/quality-and-process-improvement/measurement-system-analysis/how-to/gage-study/gage-linearity-and-bias-study/methods-and-formulas/gage-bias/#percent-bias>. [Accedido: 01-Nov-2019].
- [5] M. Arnoldo, R. Medina, and L. Ibarra Rodriguez, “Análisis y mejoramiento del proceso de medición: Caso de estudio,” 2012.
- [6] Minitab INC., “Interpretar los resultados clave para Estudio de linealidad y sesgo del sistema de medición - Minitab.” [en línea]. Disponible en : <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/quality-and-process-improvement/measurement-system-analysis/how-to/gage-study/gage-linearity-and-bias-study/interpret-the-results/key-results/>. [Accedido: 01-Nov-2019].