

MÉTODOS ESTADÍSTICOS UTILIZADOS PARA LA EVALUACION DE LOS RESULTADOS. FUTURAS MEJORAS.

Lic. Liliana Castro (lcastro@inti.gov.ar)
INTI Departamento de Metrología Científica e Industrial
INTI Servicio Argentino de Interlaboratorios

Cifras significativas

- El número de cifras significativas con que los laboratorios deben consignar sus resultados queda determinado por la incertidumbre de medición del parámetro en cuestión. La incertidumbre de medición depende del método, del procedimiento y de las condiciones en que fue realizada la medición en cada laboratorio. Por este motivo, es importante que cada laboratorio evalúe sus propias fuentes de incertidumbre y realice el cálculo de la misma.
- La norma ISO 17025 dice que los laboratorios "...deben asegurarse de que la forma de informar el resultado no de una impresión equivocada de la incertidumbre".
- La elección de las cifras significativas es parte de la aptitud técnica del laboratorio.

Evaluación de los ensayos

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuan apartado está ese dato del valor asignado a la muestra o valor de referencia.

Este valor asignado puede determinarse:

- Por formulación
- Valores de referencia certificados
- Consenso entre laboratorios expertos
- Consenso entre laboratorios participantes

Consenso entre laboratorios participantes

El valor asignado y su incertidumbre se calculan a partir de los valores obtenidos por los laboratorios participantes, utilizando procedimientos estadísticos adecuados.

Estos procedimientos pueden involucrar métodos estadísticos robustos o el descarte de resultados anómalos, previo al cálculo del valor medio correspondiente.

Por medio de el descarte de resultados anómalos se obtiene una población de datos estadísticamente aceptable.

Se aplican pruebas de Cochran y Grubbs.

La desviación estándar del ensayo puede determinarse como:

- Valor establecido (ej: requerimiento legal)
- Valor acordado
- A partir de un modelo general (ej: Horwitz)
- A partir de valores de precisión conocidos previamente (ej. Normas técnicas)
- A partir de los datos obtenidos en el ejercicio interlaboratorios

Parámetro	Valor medio interlaboratorio	Desviación estándar interlab. (s _L)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (s _L relativa %)
Nitrógeno total (g/100 g)	0,160	0,023	14,6
Fósforo extraíble (mg/kg)	23,3	4,1	17,4
Carbono orgánico oxidable (g/100 g)	1,66	0,23	13,7
pH	5,43	0,23	4,2
Humedad base seca (g/100 g)	1,23	0,41	33,6

Evaluación del desempeño

Se define el parámetro “z” de la siguiente manera: $z = (x_{1/2} - X) / \sigma$

Donde:

X = valor asignado a la muestra.

$x_{1/2}$ = promedio para cada laboratorio

σ = desviación estándar interlaboratorio

Cuando un sistema analítico se encuentra en condiciones de control estadístico, z debiera presentar prácticamente una distribución normal, con un valor medio de cero y un desvío estándar unitario. En estas condiciones, un valor de $|z| > 3$ sería muy raro de encontrar en tal sistema e indica un resultado no satisfactorio, mientras que la mayoría de los resultados debieran tener valores tales que $|z| < 2$.

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

$|z| \leq 2$ satisfactorio $2 < |z| < 3$ cuestionable $|z| \geq 3$ no satisfactorio

Resultados obtenidos

Parámetro	$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$
Nitrógeno total	90,4 %	5,8 %	3,8 %
Fósforo extraíble	92,9 %	4,3 %	2,9 %
Carbono orgánico oxidable	95,7 %	1,4 %	2,9 %
pH	92,8 %	5,8 %	1,4 %

	Ronda Piloto 2009	Ronda 2010
Parámetro	Desviación estándar interlab. relativa porcentual ($S_{L \text{ relativa } \%}$)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual ($S_{L \text{ relativa } \%}$)
Nitrógeno total (g/100 g)	6,9 %	14,6 %
Fósforo extraíble (mg/kg)	12,5 %	17,4 %
Carbono orgánico oxidable (g/100 g)	10,6 %	13,7 %
pH	2,9 %	4,2 %
Humedad base seca (g/100 g)	31,3 %	33,6 %

Futuras mejoras

- Para aplicar el método estadístico utilizado en este ensayo de aptitud la población debe tener una distribución normal o aproximadamente normal.
- La eliminación de los outliers extremos (datos inconsistentes) es subjetiva y se basa en la experiencia.
- Internacionalmente se está tendiendo a usar metodologías robustas. En estas metodologías los valores medios y desviaciones estándar estimadas se ven poco afectados por la presencia de outliers.

Método robusto: ISO 5725

- Se calcula el Algoritmo A y se aplica a los promedios de los datos enviados por cada participante para una determinada muestra. Lleva a obtener valores robustos para el valor medio y la desviación estándar de los mismos.
- Los estimadores robustos de x^* y s^* se derivan de un calculo iterativo.
- La incertidumbre del valor asignado es $u_x = 1,23 \times s^* / \sqrt{p}$