



Instituto  
Nacional  
de Tecnología  
Industrial



## IMPORTANCIA DE LOS ENSAYOS DE APTITUD TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS



Dra. Celia Puglisi  
Lic. Jennifer Kavior  
Departamento de Metrología Científica e Industrial  
Servicio Argentino de Interlaboratorios





## Contenidos

- Importancia del los Ensayos de Aptitud
- Condiciones en las que debo participar
- Informe de resultados
- Tratamiento estadístico de los resultados
- Evaluación de desempeño de los participantes.

# ¿Por qué participar en ensayos de aptitud?

## Demandas externas

Debido a las exigencias de la sociedad, del estado y del mercado se requiere, cada vez más, que los laboratorios de ensayo puedan exhibir evaluaciones de su competencia técnica y de la calidad de los resultados informados.

# ¿Por qué participar en ensayos de aptitud?

## Aseguramiento de la calidad de las mediciones

La Norma ISO/IEC 17025:2005 establece:

- 5.9.1 “El laboratorio debe tener procedimientos de control de la calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos... Dicho seguimiento... puede incluir, entre otros...
- b) la participación en comparaciones interlaboratorios o programas de ensayos de aptitud...”

# ¿Por qué participar en ensayos de aptitud?

## Aseguramiento de la calidad de las mediciones

Los laboratorios de ensayo que implementen sistemas de calidad deben...

- ☀ Demostrar su competencia técnica
- ☀ Controlar sus propios resultados
- ☀ Emplear métodos de ensayo validados
- ☀ Demostrar que el método de ensayo es apto para el propósito al que se destina
- ☀ Evaluar la equivalencia entre distintos métodos de ensayo para determinar un dado analito y/o propiedad.
- ☀ Compararse con otros laboratorios
- ☀ Estimar la incertidumbre de medición

## ¿Por qué participar en ensayos de aptitud?

Los ensayos de aptitud son una herramienta útil para identificar problemas que pudieran estar relacionados con :

- ☀ La aptitud de los métodos de ensayo empleados
- ☀ El funcionamiento de los equipos
- ☀ La eficacia de la formación o supervisión del personal
- ☀ Las calibraciones o verificaciones de los equipos e instrumentos
- ☀ La validación de técnicas

**Es decir, permiten evaluar el sistema de medición en su conjunto**

# ¿Por qué participar en ensayos de aptitud?

La participación en ensayos de aptitud permite:

- ☀️ Evaluar la existencia de sesgo no detectados en los ensayos
- ☀️ Estimar la incertidumbre de medición (o verificar que se ha estimado correctamente)

Son una herramienta más para obtener parámetros de validación de los métodos.

La información que puedo obtener depende del tipo de ensayo y de cómo se asignaron los valores a las muestras

## ¿Por qué participar en ensayos de aptitud?

La participación en ensayos de aptitud es una forma de obtener una evaluación externa y objetiva de los resultados emitidos.

Los ensayos de aptitud brindan al laboratorio la posibilidad de iniciar acciones de mejora y fomentar la eficacia de sus procesos.

## Condiciones de participación

Para sacar real provecho de la participación es muy importante que los laboratorios participen como lo hacen en forma habitual.

- ☀ El mismo tratamiento a las muestras del EA que a las muestras de rutina
- ☀ Los mismos materiales y reactivos.
- ☀ Los mismos operadores.

## Informe de resultados

☀ Los sistemas de calidad exigen prestar especial atención al informe de los resultados de una medición, como por ejemplo esta expresado en la norma ISO 17025:2000 en el punto 5.10. La redacción y confección del informe deben estar incluidos dentro del sistema de la calidad.

☀ Si el resultado de un ensayo fue obtenido tomando todas las precauciones recomendadas por el sistema de la calidad y las buenas prácticas de laboratorio, pero luego se comete un error al transcribir el resultado en el informe, se invalida la calidad de la medición.

☀ Este aspecto es parte de la capacidad técnica del laboratorio

## Informe de resultados

- ☀ 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.
- ☀ Las 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.

## Tratamiento estadístico de los resultados

La información que puedo obtener depende del tipo de ensayo y de cómo se asignaron los valores a las muestras

Situación ideal:

Disponer de muestras de referencia con valor certificado para enviar como muestras en los ensayos de aptitud.

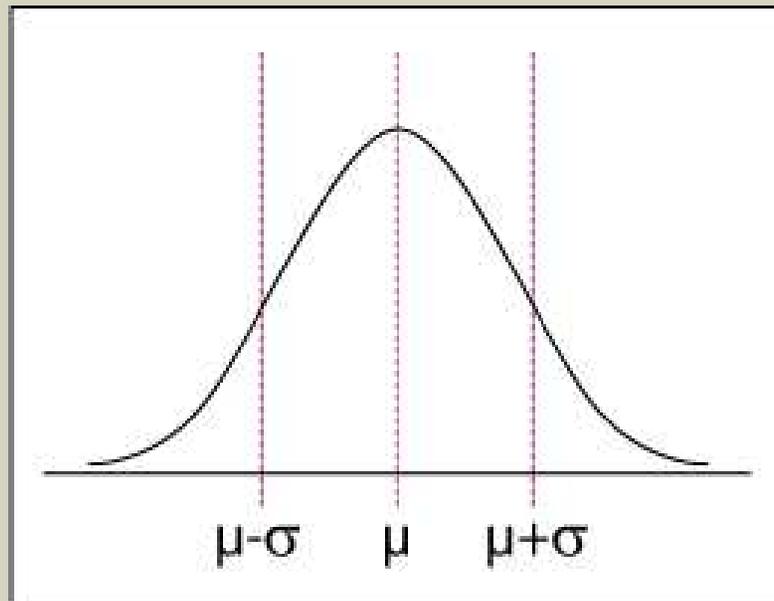
Si no es posible, una opción es

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

**A este valor se lo denomina Valor de Consenso**

## Tratamiento estadístico de los resultados

- Se supone que la distribución de resultados sigue una distribución normal. En este caso:



## Tratamiento estadístico de los resultados

Para obtener buenos estimadores de  $\sigma$  y  $\mu$  hay que utilizar métodos estadísticos adecuados.

☀️ Antiguamente se descartaban los resultados anómalos (outliers) con tests estadísticos como Cochran y Grubbs y luego se estimaban  $\sigma$  y  $\mu$  a partir de los datos que quedaban.

☀️ La tendencia actual es utilizar métodos robustos en los que no es necesario descartar los resultados anómalos. Por ejemplo: Método robusto descrito en la norma ISO 5725

## 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 cálculo iterativo.
- ☀ La incertidumbre del valor asignado es  $u_x = 1,25 \times s^* / \sqrt{p}$

## Resultados Ronda 2012

Parámetro	Valor medio interlaboratorio	Desviación estándar interlaboratorio. (s*)	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (%)	Incertidumbre del valor medio
Carbono orgánico oxidable (g/100g)	1,71	0,26	15,2	0,03
Nitrógeno total (g/100g)	0,190	0,02	10,5	0,00
Fósforo extraíble (mg/kg)	25,0	3,5	14,2	0,5
Capacidad de Intercambio Catiónico (cmolc/kg)	19,0	2,6	13,4	0,5
Ca <sup>2+</sup> (cmolc/kg)	10,4	1,5	14,4	0,3
Mg <sup>2+</sup> (cmolc/kg)	2,34	0,96	41,0	0,16
Na <sup>+</sup> (cmolc/kg)	0,27	0,20	74,1	0,03
K <sup>+</sup> (cmolc/kg)	1,80	0,33	18,3	0,06
pH 1:2,5 (agua)	6,06	0,21	3,5	0,03
Nitratos (mg/kg)	19,9	12,2	61,5	1,8
Sulfatos (mg/kg)	18,9	12,4	65,3	2,2

## Evaluación de 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

$\sigma$  = desviación estándar interlaboratorio

## Parámetro z

Es por esto que se establece la siguiente clasificación:

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

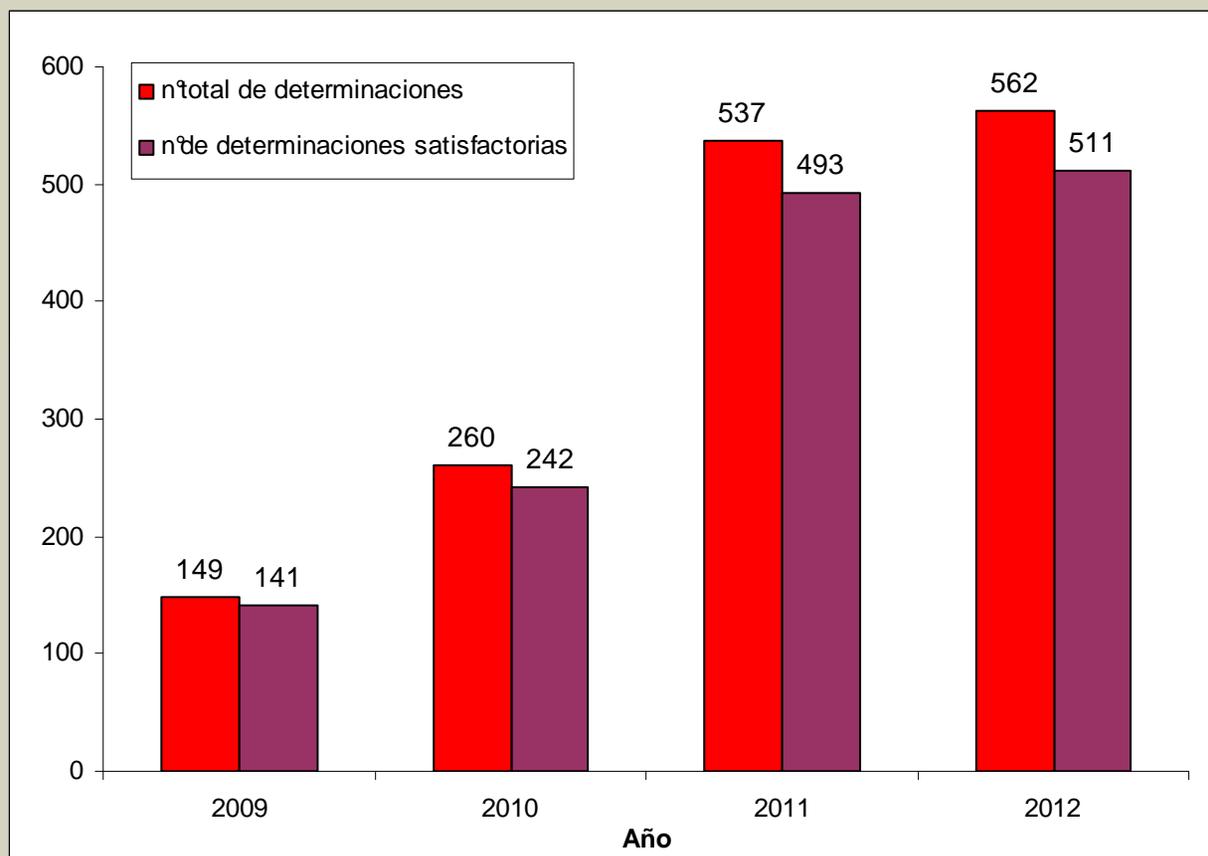
## Resultados Ronda 2011

Parámetro	$ Z  \leq 2$	$2 <  Z  < 3$	$ Z  \geq 3$
<b>Carbono org. oxidable (g/100g)</b>	96,8%	1,1%	2,1%
<b>Nitrógeno total (g/100g)</b>	87,9%	3,0%	9,1%
<b>Fósforo extraíble (mg/kg)</b>	84,0%	5,3%	10,6%
<b>Cap. Inter. Catiónico (cmolc/kg)</b>	91,8%	2,0%	6,1%
<b>Ca<sup>2+</sup> (cmolc/kg)</b>	87,0%	3,7%	9,3%
<b>Mg<sup>2+</sup> (cmolc/kg)</b>	92,6%	1,9%	5,6%
<b>K<sup>+</sup> (cmolc/kg)</b>	89,5%	3,5%	7,0%
<b>pH 1:2,5 (agua)</b>	92,6%	3,2%	4,2%

## Comparación entre Rondas

Parámetro	Desviación estándar interlaboratorio relativa porcentual			
	Ronda Piloto 2009	Ronda 2010	Ronda 2011	Ronda 2012
Nitrógeno total (g/100 g)	6,9 %	14,6 %	11,3 %	10,5 %
Fósforo extraíble (mg/kg)	12,5 %	17,4 %	19,8 %	14,2 %
Carbono orgánico oxidable (g/100 g)	10,6 %	13,7 %	15,4 %	15,2 %
pH	2,9 %	4,2 %	3,5 %	3,5 %
Humedad base seca (g/100 g)	31,3 %	33,6 %	---	---

## Comparación entre Rondas



## Normas de referencia

- ☀ ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
- ☀ ISO 13528 (2005). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- ☀ ISO/IEC 17043 (2010). Conformity assessment – General requirements for proficiency testing.
- ☀ The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. Pure & Appl. Chem., Vol. 78, 1, 145 - 196 (2006).

## Normas de referencia

### Estimación de incertidumbres a partir de datos de interlaboratorios:

- ☀ Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Nordtest Technical Report 537 (2004)
- ☀ Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results. Eurolab Technical Report n° 1/2006
- ☀ Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. Eurolab Technical Report No. 1/2007

Disponibles en la web



Instituto  
Nacional  
de Tecnología  
Industrial



**MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN!**

