



Instituto
Nacional
de Tecnología
Industrial

SAI
Servicio Argentino
de Interlaboratorios

PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DISEÑO ESTADÍSTICO DEL ENSAYO DE APTITUD

PS 03 EMISIÓN 26-10-2010 Rev N°00

<input type="checkbox"/> <i>Copia Controlada N° 01</i>	<input type="checkbox"/> <i>Copia No Controlada</i>
--	---

<i>Elaborado por:</i>	<i>Revisado por:</i>	<i>Aprobado por:</i>
<i>Responsable de Calidad del INTI-SAI</i> <i>Bioq. Gladys Mastromónaco</i>	<i>Director del INTI-SAI</i> <i>Dra. Celia Puglisi</i>	<i>Director del Programa de Metrología y Calidad en las Mediciones</i> <i>Dr.-Ing. Héctor Laíz</i>
<i>Fecha:26-10-2010</i>	<i>Fecha:26-10-2010</i>	<i>Fecha:26-10-2010</i>



1- Objeto.

Describir y definir los procesos y responsabilidades para la evaluación estadística de los ensayos de aptitud.

2- Alcance.

Esquemas de ensayos de aptitud realizados por el INTI-SAI.

3- Responsabilidad.

El DT SAI, Responsable Técnico de Área, el especialista en estadística y el o los expertos técnicos vinculados con el Ensayo de Aptitud (EA) tienen la responsabilidad del diseño estadístico y la evaluación de los datos del EA así como su supervisión.

4- Definiciones y Abreviaturas

4.1- Definiciones

Resultado de un ensayo: Es el valor de una característica obtenido mediante la realización de un método determinado. El método puede especificar que se realicen un cierto número de observaciones y que reporte el promedio como resultado del ensayo. También puede requerir que se apliquen correcciones estándar. Por lo tanto puede suceder que un resultado individual provenga de varios valores observados.

Precisión: Es el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, que se obtuvieron bajo condiciones especificadas.

Repetibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, en idénticos materiales, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo.

Desviación estándar de repetibilidad: Es la desviación estándar de los resultados de un ensayo obtenido en las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Es un parámetro de la dispersión de los resultados de un ensayo en condiciones de repetibilidad.

Reproducibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo obtenidos con el mismo método, en idénticos materiales, en diferentes laboratorios, con diferentes operadores y utilizando distintos equipos.

Desviación estándar de la reproducibilidad: Es la desviación estándar de resultados de ensayos obtenidos en condiciones de reproducibilidad. Es un parámetro de la dispersión de la distribución de resultados de un ensayo en condiciones de reproducibilidad.

4.2- Abreviaturas:

DT:	Director Técnico
EA:	Ensayos de Aptitud
GT:	Grupo Técnico
RTA:	Responsable Técnico de Área

5- Referencias.

- Manual de la calidad, capítulos 5.4 y 5.7.
- PS 02 Diseño del EA
- PS 04 Invitaciones



- PS 05 Organización
- 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.
- The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. Pure & Appl. Chem., Vol. 78, 1, 145 - 196 (2006)
- Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland. 1993.

6- Texto del procedimiento.

Para realizar la evaluación estadística de los datos el especialista en estadística debe contemplar los siguientes lineamientos.

6.1.- Criterios para la determinación del valor asignado y de su incertidumbre

Se describen cinco formas de determinar el valor asignado a las muestras. El grupo técnico decide cual es la forma adecuada en cada EA en particular.

6.1.1.- Por formulación

Un material de ensayo puede ser preparado con cantidades especificadas. En este caso el valor de referencia es calculado a partir de las masas utilizadas. La incertidumbre del valor de referencia es calculada por combinación de los componentes de incertidumbre asociados a la preparación del material tal como se describe en la GUM.

6.1.2.- Valores de referencia certificados

Cuando el material o artefacto usado en un ensayo de aptitud es un material de referencia certificado o un patrón trazable, con incertidumbre adecuadamente baja para los propósitos del ejercicio, el valor certificado de este material o artefacto es adoptado como valor de referencia, y la incertidumbre del valor de referencia se toma de la información sobre incertidumbre provista en el certificado correspondiente.

6.1.3.- Valores de referencia

El material de ensayo es preparado, y previo a su distribución a los participantes, se eligen al azar un número de muestras que son ensayadas por comparación con materiales de referencia certificados, en un laboratorio experto, utilizando un método adecuado y bajo condiciones de repetibilidad. El valor de referencia y su incertidumbre estándar se derivan de esta comparación.

6.1.4.- Consenso entre laboratorios expertos

En forma similar al criterio anterior, se eligen muestras al azar para ser analizadas por un grupo de laboratorios expertos. El valor asignado y su incertidumbre se calculan a partir de los valores obtenidos por los laboratorios expertos, utilizando métodos estadísticos adecuados. En este caso, el valor asignado y su incertidumbre son determinados luego de que la ronda se complete.

Si cada uno de los p laboratorios expertos informa un valor x_i para la muestra y una incertidumbre u_i de la medición, y el valor asignado X se calcula como el valor medio robusto usando el Algoritmo A, la incertidumbre estándar del valor asignado X se calcula como:

$$u_x = \frac{1,25}{p} \times \sqrt{\sum_{i=1}^p u_i^2}$$



6.1.5.- 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.

6.1.5.1.- Método robusto

El valor asignado es el promedio robusto de los resultados informados por los participantes del ensayo, calculado utilizando el Algoritmo A que se describe en el anexo 3.

Este método es muy útil cuando se define el método de medición a utilizar en el ensayo.

En este caso la incertidumbre del valor asignado es $u_x = 1,23 \times s^*/\sqrt{p}$

Donde s^* es la desviación estándar robusta de los resultados calculada usando el Algoritmo A que se describe en el anexo 3.

6.1.5.2.- Descarte de resultados anómalos

Una vez que se tienen los datos enviados por los participantes, el responsable técnico de área junto con el especialista en estadística y el o los expertos técnicos realizan un examen crítico de los datos, descartándose aquellos que resulten obviamente discordantes.

En la etapa siguiente se procede al análisis estadístico. Para ello se tiene en cuenta los laboratorios que enviaron el número de replicados requerido para el EA.

A estos datos se los somete a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 2.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama que figura en el anexo 1.

Este procedimiento permite seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calcula el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio para cada uno de los análisis.

6.2.- Criterios para la determinación de la desviación estándar del ensayo

Se describen cinco formas de determinar la desviación estándar del EA. El grupo técnico decide cual es la forma adecuada en cada EA en particular.

6.2.1.- Valor establecido

La desviación estándar puede ser un valor requerido para una tarea específica, o derivado de un requerimiento legal. Este criterio propone una desviación estándar adecuada para el propósito del ejercicio.

6.2.2.- Valor acordado

La desviación estándar puede ser asignada como un valor correspondiente con el desempeño que el grupo técnico quisieran alcanzar en el ejercicio. Este criterio propone una desviación "adecuada para el propósito" del ejercicio.

**6.2.3.- A partir de un modelo general**

El valor de la desviación estándar del ejercicio puede ser derivado de un modelo general para la reproducibilidad del método de medición. Un ejemplo de este criterio puede ser la curva de Horwitz, modelo para la reproducibilidad de métodos analíticos, que consiste en:

$$CV\% = 2^{(1-0,5\log C)}$$

Donde C es el valor nominal de cada analito expresado como potencia de diez (por ejemplo 1 ppm = 10^{-6}).

Por lo tanto la desviación estándar interlaboratorio puede calcularse utilizando la siguiente expresión:

$$s_L = CV\% * x_{ref} / 100$$

6.2.4.- A partir de valores de precisión conocidos previamente

Cuando el método de medición usado en el esquema de ensayos de aptitud es normalizado, y esta disponible la información sobre repetibilidad y reproducibilidad, puede procederse de la siguiente manera:

Se calcula la desviación estándar entre laboratorios como

$$s_L = \sqrt{(s_R^2 + s_r^2)}$$

Donde s_R y s_r son las desviaciones estándar de reproducibilidad y repetibilidad respectivamente. Luego se calcula la desviación estándar para la evaluación de aptitud como

$$\sigma = \sqrt{\left(s_R^2 + \left(\frac{s_r^2}{n} \right) \right)}$$

donde n es el número de mediciones realizadas por cada laboratorio.

6.2.5.- A partir de los datos obtenidos de la ronda de interlaboratorios

La desviación estándar usada para evaluar la aptitud de los participantes surge del propio ensayo de aptitud. Para su cálculo se utilizan procedimientos estadísticos adecuados. Estos procedimientos pueden involucrar métodos estadísticos robustos o el descarte de los resultados anómalos previo a la estimación de la desviación estándar (ver punto 6.1.5.1., 6.1.5.2. y Anexo 3)

6.3.- Evaluación del desempeño de los laboratorios

Se describen tres formas de determinar la desviación estándar del EA. El grupo técnico decide cual es la forma adecuada en cada EA en particular.

6.3.1.- Parámetro z

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuan apartado está ese dato del valor asignado, es decir: x_i - valor asignado

Se utiliza la relación entre esta diferencia y el valor del desvío estándar para comparar los resultados.

Se define el parámetro “z” de la siguiente manera:

$$z = (x_{1/2} - X) / \hat{\sigma}$$



Donde:

X = valor asignado a la muestra.

$x_{1/2}$ = promedio para cada laboratorio = $\sum x_i / r$

x_i = valor informado para cada replicado

$\hat{\sigma}$ = desviación estándar interlaboratorio

r = número de replicados informados (3 replicados)

El valor asignado a la muestra puede ser determinado utilizando alguno de los criterios mencionados en 6.1 y, $\hat{\sigma}$ es la desviación estándar del ejercicio que puede ser determinada con algunos de los criterios mencionados en 6.2.

El grupo técnico decidirá que valor asignado y de desvío estándar se utilizará para cada caso particular.

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

6.3.2.- Parámetro E_n

El parámetro E_n se define de la siguiente manera:

$$E_n = \frac{(x_i - X)}{\sqrt{(U_i^2 + U_{ref}^2)}}$$

Donde:

x_i = Valor informado por el participante

X = Valor asignado por una laboratorio de referencia tal como se describe en 6.1.2. o 6.1.3.

U_i = Incertidumbre expandida informada por el participante.

U_{ref} = Incertidumbre expandida del valor de referencia.

Se considera que los resultados informados por el participante son satisfactorios cuando $E_n < 1$. Del modo contrario, los resultados se consideran no satisfactorios cuando $E_n \geq 1$.

6.3.3.- Parámetro z'

Utilizando la misma notación que en 6.3.1. se define el parámetro z' de la siguiente manera:



$$z' = \frac{(x_{1/2} - X)}{\sqrt{(\hat{\sigma}^2 + u_x^2)}}$$

Donde u_x es la incertidumbre estándar del valor asignado X .

Este parámetro z' puede usarse en todos los casos descriptos en **6.1** excepto en el **6.1.5. Consenso entre laboratorios participantes** y en el **6.1.4. Consenso entre laboratorios expertos** si los laboratorios expertos también son laboratorios participantes.

Al igual que con el parámetro z se considera:

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

6.4.- Conclusiones

Una vez finalizado el análisis estadístico, el grupo técnico vuelve a reunirse para revisar los datos obtenidos. De esta revisión surgen comentarios, observaciones y conclusiones que se registran y se publican en el informe final del ensayo de aptitud. Estas conclusiones pueden incluir sugerencias para el mejoramiento de medición y varían para cada tipo particular de ejercicio.

7- Registros y archivos.

Los registros de la evaluación de los ensayos interlaboratorio son archivados en formato electrónico por el responsable de realizar el análisis estadístico del INTI-SAI.

Se archivan en formato electrónico los resultados intermedios y finales de cada análisis que serán documentados en el informe final del EA.

8- Formularios

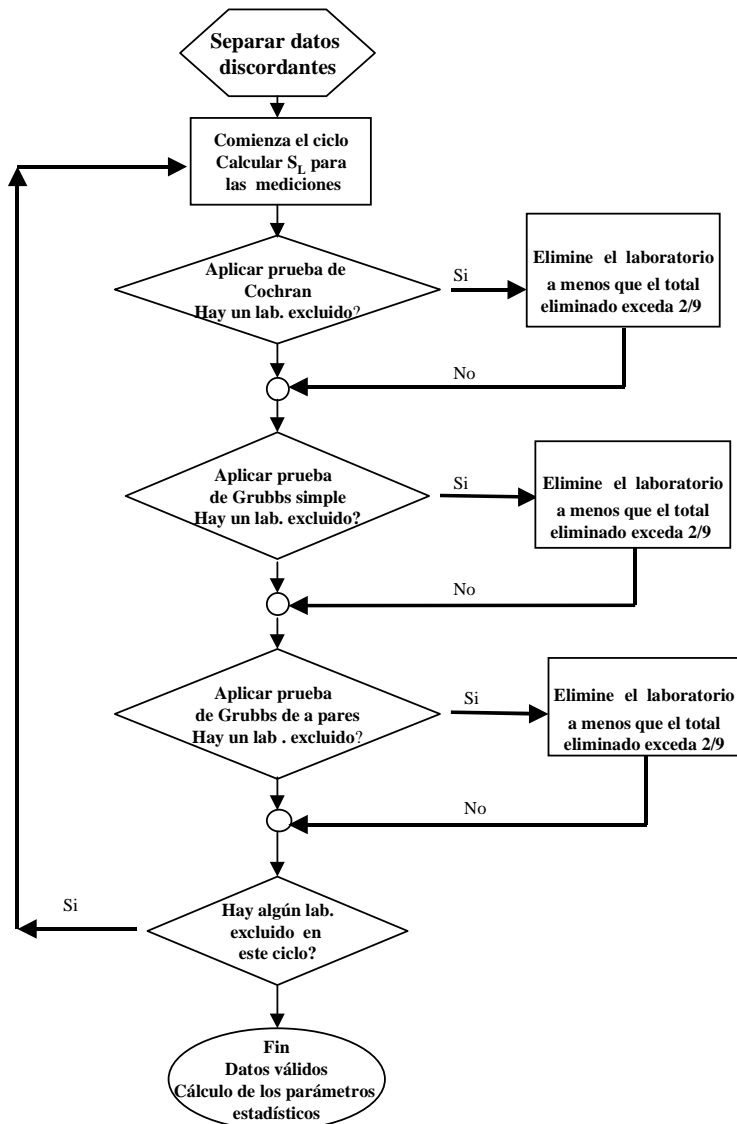
Son generados en Excel por experto estadístico.

9- Anexos.

- 1 Diagrama de flujo para separar los datos discordantes
- 2 Descripción de análisis estadísticos.
- 3 Descripción del método robusto.

ANEXO 1

Diagrama de flujo para separar los datos discordantes



**ANEXO 2****Tratamiento de los resultados****Definiciones Generales**

n = número de datos

x_i = datos

Valor medio = $\bar{x}_{1/2}$ = media aritmética = $(\sum x_i) / n$

Desviación estándar = $S_d = [\sum (x_i - \bar{x}_{1/2})^2 / (n - 1)]^{1/2}$

% de desviación respecto del valor medio = $[(x_i - \bar{x}_{1/2}) / \bar{x}_{1/2}] 100$

% de desviación respecto del valor de referencia = $[(x_i - \text{val. ref.}) / \text{val. ref.}] 100$

Definición del parámetro z

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuan apartado está ese dato del valor asignado o del valor de la referencia, es decir: $x_i - \text{val. ref.}$ (5).

Muchos esquemas de evaluación de datos utilizan la relación entre esta diferencia y el valor de la desviación estándar para comparar los resultados.

se define el parámetro "z" de la siguiente manera:

$$z = (x_{1/2} - x_{\text{ref}}) / s_L$$

Donde: x_{ref} = mejor estimador de la concentración del analito, en este caso el valor nominal.

$\bar{x}_{1/2}$ = promedio para cada laboratorio = $\sum x_i / r$

x_i = valor informado para cada replicado

r = número de replicados informados (3 replicados)

El valor de la desviación estándar s_L , es el estimador de la reproducibilidad entre laboratorios.

El valor de la desviación estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes basándose en expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de los resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos discordantes o fijarlo en base a métodos robustos para cada combinación de analito, material y ejercicio.

Cuando puede considerarse que un sistema analítico "se comporta bien", z debiera presentar prácticamente una distribución normal, con un valor medio de cero y una desviación estándar unitaria. 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



Prueba de Grubbs

Para calcular la estadística del test de Grubbs simple, se calcula el promedio para cada laboratorio (por lo menos de tres datos) y luego la desviación estándar de esos L promedios (designada como la s original). Se calcula la desviación estándar del conjunto de los promedios luego de haber eliminado el promedio más alto (s_a) y lo mismo luego de haber eliminado el promedio más bajo (s_b).

Entonces se calcula la disminución porcentual en la desviación estándar como sigue:

$$100 \times [1 - (s_b / s)] \quad \text{y} \quad 100 \times [1 - (s_a / s)]$$

El más alto de estos dos decrecimientos porcentuales se compara con el valor crítico de Grubbs para el número de laboratorios considerado (probabilidad = 2,5 %) y cuando lo excede se rechaza, recomenzando el ciclo.

Prueba de Cochran

Dado un conjunto de desviaciones estándar s_i , todas calculadas a partir del mismo número de replicados de resultados de ensayo, el criterio de Cochran resulta:

$$C = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

Este valor de C se compara con el valor crítico de las correspondientes tablas para un 95% de nivel de confianza.

Se entra en la tabla con el número de observaciones asociadas a cada variancia (triplicado en este caso) y el número de variancias comparadas (número de participantes).

Si C excede el valor crítico tabulado, el dato del laboratorio correspondiente es rechazado y se reinicia el ciclo.

ANEXO 3 Método robusto

3.1. Algoritmo A

Este algoritmo se aplica a los promedios de los datos enviados por cada participante para una determinada muestra y lleva a obtener valores robustos para el valor medio y la desviación estándar de los mismos.

Nota: los algoritmos A y S que se muestran en este anexo están reproducidos de la norma ISO 5725 – 5.

Llámesese a los p datos, ordenados por orden creciente:

$x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_p$

Llámesese x^* al valor medio robusto y s^* a la desviación estándar robusta de estos datos.

Calcular los valores iniciales de x^* y s^* como

$$x^* = \text{mediana de } x_i \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

$$s^* = 1,483 \times \text{mediana de } |x_i - x^*| \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

Actualizar los valores de x^* y s^* como sigue,

Calcular

$$\varphi = 1,5 s^*$$

Para cada x_i calcular:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi & \text{si } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi & \text{si } x_i > x^* + \varphi \\ x_i & \text{en cualquier otro caso} \end{cases}$$

Calcular los nuevos valores de x^* y s^* de

$$x^* = \frac{\sum_{i=1}^p x_i^*}{p}$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_i^* - x^*)^2}{p-1}}$$

Los estimadores robustos de x^* y s^* se derivan de un cálculo iterativo, repitiendo el paso anterior hasta que el proceso converge. Se puede asumir la convergencia cuando el cambio de s^* entre un cálculo y otro está en la tercera cifra significativa y en la cifra equivalente para x^* .



3.2. Algoritmo S

Este algoritmo se aplica a las desviaciones estándar intra laboratorio (o rangos) y lleva a obtener valores robustos acumulados para las mismas.

Llámesse a los p datos, ordenados por orden creciente:

$w_1, w_2, \dots, w_i, \dots, w_p$ (estos deben ser desviaciones estándar o rangos)

Llámesse w^* al valor robusto acumulado y v a los grados de libertad asociados con cada w_i . (Cuando w_i es un rango $v=1$. Cuando w_i es una desviación estándar $v=n-1$). Obtenga los valores ξ y η que requiere el algoritmo de la tabla 1.

Calcular el valor inicial de w^* como

$w^* = \text{mediana de } w_i$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

Actualizar los valores de w^* ,

Calcular

$\psi = \eta \times w^*$

Para cada w_i calcular:

$$w_i^* = \begin{cases} \psi & \text{si } w_i > \psi \\ w_i & \text{en cualquier otro caso} \end{cases}$$

Calcular el nuevo valor de w^* de

$$w^* = \xi \sqrt{\sum_{i=1}^p (x_i^*)^2 / p}$$

El estimador robusto de w^* y se deriva de un calculo iterativo, repitiendo el paso anterior hasta que el proceso converge. Se puede asumir la convergencia cuando el cambio de w^* entre un calculo y otro esta en la tercera cifra significativa.

Grados de libertad (V)	Factor límite (η)	Factor de ajuste (ξ)
1	1.645	1.097
2	1.517	1.054
3	1.444	1.039
4	1.395	1.032
5	1.359	1.027
6	1.332	1.024
7	1.310	1.021
8	1.292	1.019
9	1.277	1.018
10	1.264	1.017



3.3. Fórmulas: análisis robusto para determinado nivel en un diseño de niveles uniformes

- Para obtener un estimador de la desviación estándar de repetibilidad para un nivel hay que aplicar el algoritmo S a las desviaciones estándar del nivel, así

$$s_r = w^*$$

Si hay dos resultados de medición, el algoritmo se aplica al rango y entonces

$$s_r = w^*/\sqrt{2}$$

- Para obtener un estimador robusto de la desviación estándar del promedio de los datos (s_d) para un nivel hay que aplicar el algoritmo A a los promedios de los datos del nivel, así

$$s_d = s^*$$

- La desviación estándar interlaboratorio puede ser calculada usando

$$s_L = \sqrt{s_d^2 - (s_r^2/n)}$$

donde n es el número de resultados de medición por nivel.

Si la expresión dentro de la raíz es negativa entonces hay que establecer

$$s_L = 0$$

- La desviación estándar de reproducibilidad para un nivel se calcula como

$$s_R = \sqrt{s_L^2 + s_r^2}$$



PG 03

Nº DE REVISIÓN	FECHA	ITEM ELIMINADO (indicar codificación)