

ESTUDIO DE INTERCALIBRACIÓN. RED DE CONTROL DE CALIDAD DE AGUAS DEL DEPARTAMENTO DE ANTIOQUIA.

CASO: PARÁMETRO DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS

**Por: Carlos Mario Parra M.*
Gloria María Mejía Z.****

RESUMEN

La norma ISO 5725 contiene una serie de procedimientos estadísticos para la evaluación de los resultados de un estudio de intercalibración, que es un recurso fundamental para establecer un programa de control de calidad analítico que debe ser implementado por los laboratorios que estén interesados en la acreditación. Este artículo muestra la implementación de tales procedimientos en un ejercicio clasificado en Estadística como de nivel uniforme. El parámetro escogido fue «sólidos suspendidos» el cual está incluido en las tarifas de cobro de las tasas retribuidas por el Ministerio del Medio Ambiente de Colombia. El ejercicio fue hecho por los laboratorios pertenecientes a la Red de Control de Calidad Analítica de Aguas en el Departamento de Antioquia.

ABSTRACT

The norm ISO 5725 has set a series of statistical procedures for the evaluation of results for an intercalibration study which of course is a fundamental support for the setting of a quality control program that must be implemented by every laboratory seeking accreditation. In the present paper the implementation of such procedures is shown for an exercise classified to be as of a uniform level. The chosen parameter was «suspended solids» which is included in the fees of the retributive rates set by the Ministerio del Medio Ambiente in Colombia. The exercise was done by the laboratories that are members of the Analytical Control of Water Web in the Department of Antioquia.

* Magister Estadística. Profesor Departamento de Ingeniería Industrial. U. de A. Asesor Estadístico Red de Control de Calidad del Agua. Departamento de Antioquia.

** Tecnóloga Química. Profesora Departamento de Ingeniería Sanitaria. U. de A. Coordinadora Red de Control de Calidad Analítica del Agua. Departamento de Antioquia.

1. GENERALIDADES

De acuerdo con el decreto 901 del Ministerio del Medio Ambiente, a partir de abril de 1997 todos los entes contaminantes de agua retribuirán económicamente según los niveles de contaminación provocada por ellos.

Esto exige que los diferentes laboratorios sean lo suficientemente precisos y exactos en la determinación de los valores de los parámetros que determinan la calidad de los diferentes cuerpos de agua para que el cobro de las tarifas estipuladas en el anterior decreto sea justo.

A principios de la presente década, los laboratorios de instituciones públicas que manejaban los análisis de aguas se comprometieron con la realización de algunos trabajos de cooperación, especialmente en la estandarización de métodos, pero a partir de la creación de tal ministerio se legalizó la cooperación interinstitucional y se admitieron otros laboratorios que hoy están reunidos en La Red de Control de Calidad Analítica de Aguas del Departamento de Antioquia, con el objetivo fundamental de generar resultados de máxima confiabilidad.

Para lograr este objetivo, una actividad imprescindible, es la práctica periódica de ejercicios de intercalibración.

El primero de tales trabajos se realizó sobre el parámetro de «sólidos suspendidos» que es uno de los contemplados en el decreto de las tasas retributivas, cuyos resultados se analizaron de acuerdo a la norma ISO 5725 adoptada para este tipo de trabajos.

Según el estándar Métodos para el Examen de Aguas Limpias y Residuales, los sólidos suspendidos son la porción de sólidos totales retenida por un filtro. El tipo de soporte del filtro, el tamaño del poro, la porosidad, el área y el espesor del filtro así como la naturaleza física y el tamaño de las partículas y la cantidad de material depositado en el filtro son los factores principales que afectan la separación de los sólidos suspendidos y disueltos.

En este artículo se muestran los resultados experimentales y la forma como se llevó a cabo el análisis estadístico para ilustrar de esta manera a las personas y entidades que generan y manejan resultados de laboratorio, no sólo de química analítica.

2. ENFOQUE ESTADÍSTICO

Para un estudio de intercalibración existen fundamentalmente dos diseños: Uno conocido como diseño de Nivel Uniforme y el otro de Nivel Dividido.

En el de Nivel Uniforme a cada laboratorio participante se le envían K muestras, cada una correspondiente a una concentración diferente y desconocida para el laboratorio. De cada muestra a su vez, la entidad toma n submuestras y procede a analizarlas según el procedimiento adoptado para el estudio. El comité central, que es el encargado de coordinar la investigación, recibe y organiza los datos en una tabla que tiene la siguiente forma:

CONCENTRACIÓN

Observación	Nivel 1	Nivel 2	Nivel K
1	Y_{11}	Y_{21}	Y_{K1}
2	Y_{12}	Y_{22}	Y_{K2}
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
n	Y_{1n}	Y_{2n}	Y_{Kn}

Donde Y_{K1} es el registro de concentración en la primera submuestra tomado de la muestra de nivel K para un laboratorio.

La norma ISO 5725 establece los procedimientos para evaluar qué tanto un laboratorio está en capacidad de producir resultados con un grado de variación aceptable y qué tanto difieren los resultados de los laboratorios entre sí. Para lo primero se hace

una estimación del parámetro r^1 llamado valor de *repetitividad*; lo segundo se logra con el parámetro R^2 o valor de *reproducibilidad*.

Para proceder con el análisis de la variabilidad, la norma recomienda el uso de la prueba Cochran (C)³ que evalúa el nivel de precisión del laboratorio con mayor varianza observada, de acuerdo con el esquema que se presenta en la siguiente figura.

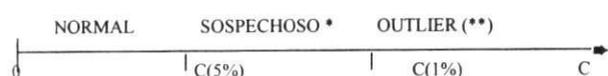


Figura 1. Esquema de clasificación de Cochran.
C(5%) y C(1%) se obtienen de tablas.

Un laboratorio se clasifica como outlier cuando su valor C supera el valor crítico preestablecido al 1% ($C_{(1\%)}$) y se considera normal cuando el resultado de C es menor que $C_{(5\%)}$ de otra manera el laboratorio se clasifica como sospechoso.

Cuando un laboratorio es clasificado como outlier en un nivel o en varios niveles es competencia del grupo coordinador del estudio excluir los resultados de ese laboratorio en el nivel analizado o excluirlo de todos los niveles si así se justifica.

Con los laboratorios «sobrevivientes» a la prueba de Cochran se procede a hacer la evaluación de la exactitud tomando como herramienta la prueba de Dixon, cuyo objetivo es comparar los promedios de los laboratorios y hacer una clasificación de ellos, similar a la realizada con el esquema de Cochran (ver figura 1).

En este punto el grupo coordinador toma la decisión sobre los laboratorios que permanecen por nivel y que contribuirán con sus resultados a la evaluación final del estudio de intercalibración. Esta etapa se inicia calculando para el nivel j los siguientes indicadores de exactitud y precisión: Promedio (m_j), varianza de repetitividad (s_j^2), valor de repetitividad (r_j), varianza de reproducibilidad (s_j^2) y valor de reproducibilidad (R_j).

Si el número de niveles en el estudio es por lo menos 5 el siguiente paso es ajustar una línea de regresión de cada indicador de precisión en función del valor medio m_j (siempre y cuando se note la presencia de una tendencia de variación conjunta) línea que permitiría entonces por nivel encontrar valores ajustados de repetitividad y reproducibilidad que se constituirán en la esencia del estudio de intercalibración.

Definidos los K valores r_j se calcula con estos resultados el porcentaje de diferencias en el estudio que superen los valores de repetitividad. Este porcentaje se compara con el porcentaje teóricamente admitido de diferencias de orden superior. Generalmente este valor teórico es del 5%, así que cuando el valor empírico lo supera de manera apreciable la intercalibración no fue exitosa; de lo contrario se procede al análisis final de la exactitud a través de la comparación, en cada nivel, de las medias de los laboratorios «sobrevivientes» con el valor de la concentración de referencia, de tal manera que si para un laboratorio esta diferencia supera el valor crítico C_{rd}^1 se concluye que presenta sesgo.

1 $r_{0.95} = 2.8 \sqrt{s^2}$ (r representa el valor tal que dos observaciones obtenidas en condiciones de repetitividad no difieran entre sí en más de r con probabilidad de 0.95)

2 $R_{0.95} = 2.8 \sqrt{s_R^2}$ (R representa el valor tal que dos observaciones obtenidas en condiciones de Reproducibilidad no difieran entre sí en más de R con probabilidad de 0.95)

3. $C = S^2 \text{ máxima} / \sum S_i^2$

1 $C_{iD_{95}}(|y - m_o|) = \frac{1}{\sqrt{2p}} \sqrt{R^2 - r^2 (1 - \frac{1}{p} \sum \frac{1}{ni})}$

3. RESULTADOS DEL EJERCICIO DE INTERCALIBRACIÓN

El ejercicio que se presenta a continuación fue el resultado del trabajo de los laboratorios pertenecientes al grupo de la Red de Control de Calidad de Aguas Seccional Antioquia. El grupo está conformado por 13 instituciones de las cuales hubo 9 que participaron:

Ingeniería Sanitaria y Ambiental U. de A., Cornare, Ingeaguas, Universidad Nacional, Acuambiente, Centro de Investigaciones Ambientales U. de A.,

Universidad Pontificia Bolivariana, Universidad de Medellín, E.E.P.P.M. Se advierte que la primera columna de las tablas de resultados no corresponde al orden de mención de las entidades.

Las tablas 1, 2 y 3 presentan en su orden los resultados de sólidos suspendidos en los 3 niveles de concentración escogidos: 40, 170 y 240 mg/l. Para cada institución, cada nivel es una muestra independiente y de concentración desconocida que se trabajó por triplicado.

PRIMER NIVEL

TABLA 1. Resultados de sólidos suspendidos totales para el nivel de 40 mg/l

LABORATORIO	MEDIDA #1	MEDIDA #2	MEDIDA #3	MEDIA	VARIANZA
1	26.8	32.8	32.0	30.53	10.62
2	34.4	32.0	36.0	34.13	4.04
3	36.4	36.8	36.4	36.53	0.05
4	38.0	38.0	37.0	37.67	0.34
5	33.0	45.0	43.0	40.33	41.34
6	30.0	35.0	25.0	30.00	25.00
7	37.2	36.8	37.2	37.07	0.05
8	35.6	36.0	36.8	36.13	0.37
9	36.0	34.0	34.0	34.67	1.32

En el primer nivel el laboratorio 5 presenta la máxima varianza ($S^2 = 41.34$) no obstante ser el laboratorio con un promedio coincidente con el valor de referencia, pues presenta una alta variabilidad en sus

resultados. Por otra parte puede verse que existen laboratorios en este nivel con muy baja variabilidad interna pero que distan de manera importante de 40 mg/l.

SEGUNDO NIVEL

TABLA 2. Resultados de sólidos suspendidos totales para el nivel de 170 mg/l.

LABORATORIO	MEDIDA #1	MEDIDA #2	MEDIDA #3	MEDIA	VARIANZA
1	160	165	163	154.4	6.35
2	121	126	120	122.3	10.30
3	162	164	164	163.3	1.32
4	164	160	163	162.3	4.33
5	125	156	125	135.3	320.41
6	125	135	120	126.7	58.37
7	168	167	168	167.6	0.34
8	163	161	158	160.7	6.35
9	167	163	165	165.0	4.00

La media de todos los resultados para el nivel N°2 fue de 149.862. Dista en más de 20 mg/l del valor de referencia dando una idea del desplazamiento general

en los resultados de todos los laboratorios, lo cual se corrobora observando los datos en la columna de medias.

TERCER NIVEL

TABLA 3. Resultados de sólidos suspendidos totales para el nivel de 240 mg/l.

LABORATORIO	MEDIDA #1	MEDIDA #2	MEDIDA #3	MEDIA	VARIANZA
1	219.0	234.0	231.0	228.00	63.04
2	198.0	214.0	208.0	206.67	65.29
3	230.0	230.0	234.0	231.33	5.34
4	238.0	236.0	235.0	236.33	2.34
5	181.0	197.0	204.0	194.00	139.00
6	190.0	190.0	185.0	188.33	8.35
7	240.0	246.0	241.0	242.33	10.30
8	214.0	214.0	214.0	214.00	0.00
9	248.0	250.0	249.0	249.00	1.00

Comentarios similares al de la tabla N° 2 pueden extenderse al tercer nivel, en la medida que la media global fue 220.16 mg/l versus 240.0 mg/l que es el valor de referencia. Sin embargo a diferencia del caso anterior se observa un laboratorio(7) prácticamente coincidente con el valor de referencia.

Análisis de la precisión en los laboratorios, basados en la prueba de Cochran.

Los valores críticos para la aplicación de la prueba de Cochran se determinan de acuerdo al número de laboratorios participantes, al número de réplicas en cada nivel y a los porcentajes de incertidumbre en la decisión los cuales en general se establecen entre 1% y 5%. Siendo nueve los laboratorios y tres las réplicas los valores críticos son:

$$C(5\%)=0.478 \quad \text{y} \quad C(1\%) = 0.573$$

De las tablas 1, 2 y 3 se observa que es el laboratorio 5 el que presenta la máxima variabilidad, en las que

respectivamente la suma de varianzas fue: 83.15; 32.99 y 294.67.

El cálculo del estadístico de Cochran para los tres niveles resulta entonces:

Nivel	40	170	240
Cochran	0.4972	0.7781	0.4717

De acuerdo con el esquema de clasificación presentado en la figura 1, el laboratorio 5 resultó sospechoso en el nivel 1, outlier en el segundo y con un resultado muy próximo al valor crítico $C(5\%)$ en el tercero. Por estas razones el comité coordinador tomó la decisión de descartar los datos generados por este laboratorio para este ejercicio.

Luego de descartar al laboratorio 5 se procedió de nuevo a la realización de la prueba de Cochran con los ocho laboratorios restantes. Los resultados fueron:

Nivel	40	170	240
Cochran	0.5980	0.6389	0.4194

Los valores críticos con ocho laboratorios son:

$$C(5\%) = 0.516 \text{ y } C(1\%) = 0.615$$

Hay un laboratorio en el nivel 170mg/l que se clasifica como outlier y como sospechoso en el nivel de 40 mg/l. El laboratorio en cuestión fue el 6 y por razones ya mencionadas se procedió a descartarlo.

Para los 7 laboratorios que quedan los resultados de la prueba Cochran fueron :

Nivel	40	170	240
Cochran	0.6324	0.3123	0.4432

Y teniendo en cuenta que los valores críticos para este número de laboratorios y tres replicas son:

$$C(5\%) = 0.561 \text{ y } C(1\%) = 0.664$$

sólo se distingue un laboratorio (1) «sospechoso» en el primer nivel, el cual no se descarta para evitar excesos que provocarían la eliminación injustificada de algunos laboratorios.

Luego de la depuración con base en el análisis de precisión se procede a examinar la exactitud.

EXAMEN DE LA EXACTITUD EN LOS SIETE LABORATORIOS, BASADOS EN LA PRUEBA DE DIXON

Para siete laboratorios los valores Q de Dixon tabulados del 5% y 1% son 0.569 y 0.680 respectivamente y los resultados observados en los tres niveles fueron:

Nivel	40	170	240
Dixon	0.560	0.709	0.173

Se distinguió en el segundo nivel un resultado outlier correspondiente al laboratorio 2 lo que motivó la exclusión de sus resultados en el nivel de 170 mg/l. Por recomendación de la norma debe recalcularse la prueba de Cochran en el nivel que ha sido afectado por la de Dixon. Haciéndolo, no hay lugar a ninguna

modificación en los resultados de precisión y en la posterior evaluación de la exactitud.

Los laboratorios «sobrevivientes» a las pruebas de Cochran y Dixon son: Para el nivel de 40 mg/l, siete laboratorios; para el de 170, seis y para el de 240, siete.

Los resultados finales indicadores de exactitud y de precisión por nivel en el estudio se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de promedios y de los valores de repetitividad y reproducibilidad por nivel.

Nivel	Nº de laboratorios	m_j	r_j	R_j
40	7	35.247	4.338	4.607
170	6	162.220	6.565	14.03
240	7	229.666	12.844	43.74

m_j : Promedio de las respuestas entre los laboratorios en el nivel j

r_j : Valor de repetitividad.

R_j : Valor de reproducibilidad

Relación de m_j con r_j y R_j

Cuando el número de niveles es de por lo menos 5 la norma ISO 5725 recomienda escoger el mejor ajuste de regresión de r_j en función de m_j . Esto mismo se recomienda para la relación de R_j con m_j , siempre y cuando se note una tendencia de variación conjunta.

Infortunadamente esta recomendación (de por lo menos 5 niveles) no se pudo seguir por lo cual los valores finales de r_j y R_j son los reportados en la tabla anterior.

Con base en las estimaciones de los valores de repetitividad y reproducibilidad se hace la última evaluación del estudio de intercalibración sobre los resultados de precisión y exactitud.

Evaluación final

Se procede a la cuantificación de las diferencias absolutas entre las tres medidas de cada laboratorio por nivel. Luego se determina cuántas de ellas superan el valor de r_j , se totaliza y se toma el porcentaje respecto al total de comparaciones. Para

el estudio que nos ocupa, en la tabla 5 se presentan los resultados de las comparaciones.

Dentro de cada laboratorio, en un nivel específico, se pueden hacer tres comparaciones puesto que son tres las réplicas. Así entonces, en el primer nivel en el cual se tienen siete laboratorios, resultan 21 comparaciones.

Tabla 5: Inventario de parejas de observaciones dentro de cada laboratorio que se diferencian en más de r_j .

Nivel	Nº de diferencias	Nº de comparaciones
40	2	21
170	0	18
240	2	21
TOTAL	4	60

Como se deduce de la anterior tabla el porcentaje de diferencias que superan los valores de repetitividad es de $4/60 * 100\% = 6.67\%$ que difiere escasamente del valor máximo teórico permitido del 5%. Puede decirse entonces que las diferencias entre los resultados observados al interior de cada laboratorio «sobreviviente» están en correspondencia con los valores de repetitividad.

Concluida la evaluación de la precisión se hace un análisis de las diferencias de los promedios de los laboratorios en cada nivel respecto a los valores de referencia empleando para ello el parámetro $CrD_{0,95}$

A continuación se presentan las diferencias absolutas de los promedios respecto a los valores de referencia y los valores críticos CrD en los tres niveles para los laboratorios «sobrevivientes»

Tabla 6. Diferencias absolutas de los promedios de los «sobrevivientes» respecto a los niveles de referencia.

NIVEL	1	2	3	4	7	8	9	CrD
40	9.47	5.87	3.47	2.33	2.93	3.87	5.33	0.7874
170	15.6	*	6.7	7.7	2.4	9.3	5	3.743
240	12	33.33	8.67	3.67	2.33	26	1.0	11.348

*El laboratorio 2 en el segundo nivel fue descartado.

Mirando la tabla se puede concluir que todos los laboratorios presentan sesgo en el nivel de 40 mg/l; que en el nivel de 170 mg/l sólo el laboratorio 7 no presenta sesgo y que es en el nivel de 240 mg/L donde

más laboratorios presentan resultados congruentes. En resumen los laboratorios «sobrevivientes» presentan mejor desempeño en cuanto a precisión que en cuanto a la exactitud.

CONCLUSIONES

1. Si bien es cierto que pueden emplearse otras técnicas estadísticas paramétricas y no paramétricas para el análisis de la exactitud y la precisión, los procedimientos establecidos en la norma ISO 5725 están diseñados específicamente para estudios de calibración interlaboratorios. Tales procedimientos permiten un análisis más exhaustivo del desempeño de cada laboratorio y una estimación final de los parámetros de repetitividad y reproducibilidad más refinados que constituyen un objetivo fundamental en un estudio de intercalibración.

De otra parte cabe señalar que los procedimientos en la norma ISO 5725 además de sencillos (y no por eso menos potentes) tienen su fundamento en la teoría de las probabilidades y en la estadística matemática y no pueden demeritarse por su sencillez pues es también un propósito de la norma ISO hacer fácil lo que de otra forma aparece como difícil.

2. La importancia de este tipo de estudios es manifiesta al notarse que no todos los laboratorios muestran igual desempeño a pesar de tener un

procedimiento preestablecido y contar con personal altamente calificado

3. Es necesario para la acreditación de los laboratorios ambientales, de cara a las exigencias del Ministerio y a la ética frente a la confiabilidad de los resultados realizar periódicamente este tipo de estudios.
4. La calidad profesional del personal participante en el estudio motivó en gran parte que los niveles de precisión fuesen más que aceptables; sin embargo lo mismo no puede decirse de la exactitud, factor este que depende fundamentalmente de la calibración y mantenimiento adecuados de los equipos empleados en el proceso.
5. Se recomendó al grupo de la Red de Control de Calidad de Aguas hacer un nuevo estudio de intercalibración con el parámetro de sólidos suspendidos previo análisis del método analítico empleado y de la calibración de los equipos utilizados por entidades certificadas para tal fin ya que de acuerdo con el presente estudio todos los laboratorios participantes presentan alguna deficiencia en exactitud, precisión o en ambas.

BIBLIOGRAFIA

- MILLER, J.C. . MILLER , J.N. Estadística para Química Analítica. Addison -Wesley Latinoamericana, 1993
- MONTGOMERY C, Douglas. Diseño y Análisis de experimentos. Ediciones Iberoamericana, 1991.
- Norma ISO 5725