INTERCOMPARACIÓN ENTRE LABORATORIOS DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA EXPERIMENTAL

Intercomparison Between Research Laboratories In Experimental Physics

Resumen:
Se presentan en este trabajo algunos de los criterios utilizados en la intercomparación de laboratorios los cuales han sido implementados de manera interdisciplinaria por grupos de investigación que trabajan en física experimental en la Universidad Tecnológica de Pereira, los cuales han sido poco difundidos y que pueden servir de base para que en Colombia se cree esta cultura.

Palabras claves: Intercomparación, metrología, laboratorios.

Abstract:
This work presents some of the criteria used in the inter-comparison of laboratories which have been interdisciplinarily implemented by research groups that work in experimental physics at the Technological University of Pereira; they have been scarcely diffused but can be the foundations to create a discipline in this subject.

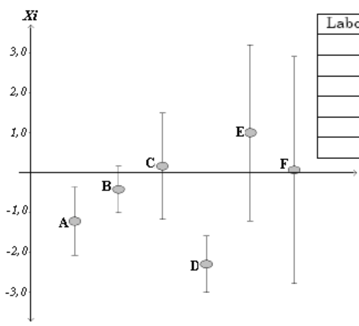
Keywords: inter-comparison, metrology, laboratories

LUIS ENRIQUE LLAMOSA R.
Magister en física
Director grupo de electrofisiología
Profesor titular
U. Tecnológica de Pereira
lellamo@utp.edu.co

MILTON F. VILLARREAL C.
Ingeniero de sistemas
Jefe de calidad
LAB. DE METROLOGÍA
U. Tecnológica de Pereira
milfer@utp.edu.co

1. Introducción

La comparación entre laboratorios [1], es una actividad que se realiza con el fin de validar métodos, obtener trazabilidad de las mediciones y asegurar la calidad de los resultados experimentales. Aunque generalmente se habla de intercomparación de laboratorios para laboratorios de calibración y ensayos, esta metodología se podría extender para laboratorios de física experimental. Las comparaciones entre los laboratorios son necesarias para verificar y/o asegurar la “Equivalencia” entre los participantes.



Laboratorio	X_i	U_i
A	-1,2	0,9
B	-0,4	0,6
C	0,2	1,3
D	-2,3	0,7
E	1	2,2
F	0,1	2,8

Fig. 1. Grafico típico de una intercomparación.

- La intercomparación de laboratorios se realiza entre otros, con los siguientes propósitos:
- Probar la competencia (prueba de aptitud)
- Analizar la reproducibilidad de resultados de medición.
- Probar la equivalencia de los resultados con la referencia.
- Probar la equivalencia de los resultados entre sí.
- Probar las diferencias entre métodos.

Usualmente el protocolo de una intercomparación requiere la declaración del valor obtenido por el laboratorio, acompañado de su incertidumbre, expresada en una forma también determinada. En la figura 1 se observa la intercomparación de 6 laboratorios siendo este un gráfico típico de intercomparación.

2. Criterios más utilizados en la intercomparación de laboratorios.

Existen diferentes tipos de criterios de aceptación dentro de los protocolos de intercomparación de laboratorios. El grupo de electrofisiología del Depto de física de la UTP, en su línea de investigación de metrología ha utilizado varios de ellos. A continuación con base en el ejemplo de la figura 1 se presenta un anális de algunos de estos criterios:

2.1 Criterio de la curva normal

En este enfoque se determina la aceptación cuando la diferencia entre el mejor estimado de un laboratorio X_i y el promedio de los valores de todos los laboratorios **No** es mayor al doble del estimado de la desviación estándar de los mejores estimados de todos los laboratorios.
Esto es:

$$X_i - \overline{X} \leq 2s$$

(1)
Donde:
$\boldsymbol{X_i}$ es el mejor estimado del laboratorio *i*
$\overline{X}_i$ promedio de los resultados de todos los laboratorios.

Fecha Recepción: 9 de Septiembre de 2010
Fecha aceptación: 15 de Noviembre de 2010

s desviación estándar de los resultados de todos los laboratorios

Con base en los datos de la figura 2.26 se obtiene:

$\overline{X}$ = - 0,4 ***s* = *1,2***

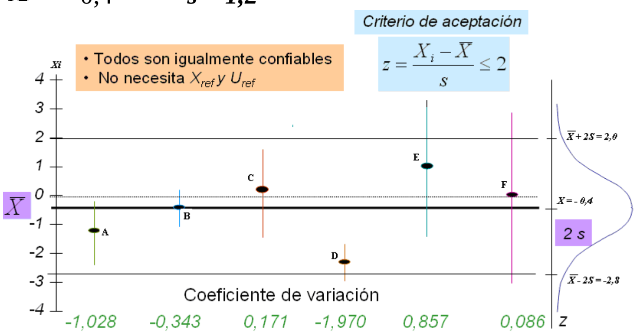


Fig. 2. Criterio de la curva normal.

Graficando se obtiene la figura 2.

De la figura 2 se observa que la distancia entre el estimado *Xi* y el valor *X* barra para cualquier laboratorio es menor que el doble de la desviación estándar ***s***, por lo cual se puede concluir que todos los laboratorios cumplen con el criterio de la curva normal.

Este método da el mismo peso a los resultados de cada laboratorio y no considera la incertidumbre de los mismos; no discrimina a priori. De hecho supone que todos los resultados son parte de la misma distribución, y que ésta tiene una fdp (función distribución de probabilidad) normal.

El promedio y la desviación estándar estimados dependen sensiblemente de resultados que podrían considerarse como no aceptables en principio.

Este enfoque no requiere de un valor de referencia ni de su incertidumbre; su poder de discriminación es bajo y además es sensible a los "outliers" (laboratorios que no cumplen el criterio).

2.2 Criterio de la curva t [2]

El criterio de aceptación incluye el valor de la t de Student para (n-1) grados de libertad y a un nivel de confianza p. Este valor se encuentra en tablas. El número de laboratorios participantes es n. Este criterio se aplica por medio de la ecuación 2:

$$X_i - \overline{X} \le ts \tag{2}$$

Donde:

Xi es el mejor estimado del laboratorio i

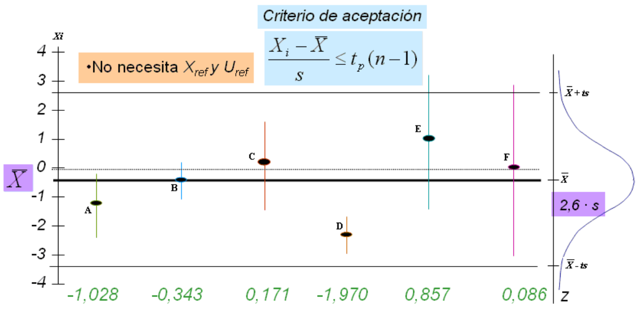
X es el promedio de los resultados de todos los laboratorios

t es la constante de Student obtenida de la tabla t de Student.

s es la desviación estándar de los resultados de todos los laboratorios

En este criterio, al igual que en el criterio de la curva normal, tampoco se necesita de un valor de referencia ni de su incertidumbre, pero en este enfoque el poder de discriminación es mucho más bajo.

A continuación se aplicará este criterio para los datos de la figura 1. El valor del promedio y la desviación estándar son los mismos que los hallados para la elaboración de la fig. 2. Para encontrar el valor de ***t*** se acude a la tabla de Student donde para un nivel de confianza del 95% y 5 grados de libertad (n-1 = 6 – 1 = 5), se obtiene que:



$t_{95\%}(5) = 2{,}57$

Fig. 3.: Criterio de la curva t.

t = 2,57. Al observar la fig. 3 se observa que la distancia entre el estimado *Xi* y el valor promedio *X* para cualquier laboratorio es menor que el producto entre la constante ***t*** de Student y la desviación estándar ***s***, por lo cual se puede concluir que todos los laboratorios cumplen con el criterio de la curva t.

2.3 Criterios de inclusión

Este criterio consiste en identificar el cumplimiento de pertenencia o intersección (traslape) de los resultados de los laboratorios con el valor de referencia y su incertidumbre. El valor de referencia y su incertidumbre son establecidos por el laboratorio piloto.

De manera general se encuentran dentro de este enfoque los siguientes tres criterios:

a) Que el mejor estimado del laboratorio esté en el intervalo asociado al valor de referencia y su incertidumbre; matemáticamente se expresa por medio de la ecuación (3).

$$X_i \in X_{ref} \pm U_{ref} \tag{3}$$

Donde:

$\boldsymbol{X_i}$ es el mejor estimado del laboratorio i

$\boldsymbol{X_{ref}}$ es el valor de referencia

$\boldsymbol{U_{ref}}$ es la incertidumbre expandida del valor de referencia

Este criterio es el más estricto de los tres.

b) Que el valor de referencia esté en el intervalo asociado al valor del laboratorio y su respectiva incertidumbre; matemáticamente se expresa por medio de la ecuación (4).

$$X_{ref} \in X_i \pm U_i \tag{4}$$

Donde:

$\boldsymbol{X_{ref}}$ es el valor de referencia

$\boldsymbol{X_i}$ es el mejor estimado del laboratorio i

U_i es la incertidumbre expandida del resultado del laboratorio i

c) Que ambos intervalos se traslapen. Es el criterio más relajado y matemáticamente se utiliza la ecuación (5).

$$(X_i \pm U_i) \cap (X_{ref} \pm U_{ref}) \neq \emptyset \quad (5)$$

Donde: ***Xi*** es el mejor estimado del laboratorio i

Ui es la incertidumbre expandida del resultado del laboratorio i

Xref es el valor de referencia

Uref es la incertidumbre expandida del valor de referencia

Utilizando los datos de la fig. 1 y los valores de referencia dados a continuación, se aplicaran los criterios de inclusión para ilustrar gráficamente la situación y analizar los resultados: Xref = 0 Uref = 0,7

En la figura 4 se ilustra gráficamente la situación. En la figura 4 se observa que el criterio a) no lo cumplen los laboratorios A, D y E; el criterio b) no lo cumplen los laboratorios A y D y el criterio c) no lo cumple el laboratorio D.

2.4 Criterio del error normalizado [3]

Este criterio es uno de los más utilizados, requiere de un valor de referencia y de su incertidumbre los cuales son establecidos comúnmente por el laboratorio piloto. Para aplicar este criterio, se tienen en cuenta las siguientes suposiciones:

- Los errores de los laboratorios respecto al valor de referencia siguen una curva normal.
- Las incertidumbres de los errores, del valor de referencia y de los valores de los laboratorios están expresadas con el mismo factor de cobertura, usualmente igual a 2. Esto supone que la desviación estándar de la función de distribución de probabilidad de errores es la mitad del denominador del error normalizado e_n.
- La correlación entre los valores de los participantes es nula. Frecuentemente esta hipótesis no se cumple, especialmente cuando los instrumentos de medida son calibrados con el mismo patrón.

El error normalizado se calcula por medio de la ec. (6).

$$e_n = \frac{X_i - X_{ref}}{\sqrt{U_i^2 + U_{ref}^2}} \quad (6)$$

Donde:

Xi es el mejor estimado del laboratorio i

Xref es el valor de referencia

Ui es la incertidumbre expandida del resultado del laboratorio i

Uref es la incertidumbre expandida del valor de referencia.

El criterio de aceptación implica que el error con respecto a la referencia debe ser menor o igual a la incertidumbre de ese error, matemáticamente está dado por la ecuación (7).

$$e_n \leq 1 \quad (7)$$

Para la aplicación de este criterio es indispensable conocer los valores de referencia *Xref* y *Uref* , en este enfoque se propicia un aumento de la incertidumbre Ui para ser aceptado y por tal razón puede inducir a la aceptación inapropiada de resultados. Cada participante debe observar un comportamiento ético al respecto.

Utilizando los datos de la gráfica 2.26 y los valores de referencia: Xref = 0 Uref = 0,7

Se calcula el error normalizado para cada laboratorio. Graficando se obtiene la figura 5. Observando la figura se puede concluir que el laboratorio D no satisface este criterio.

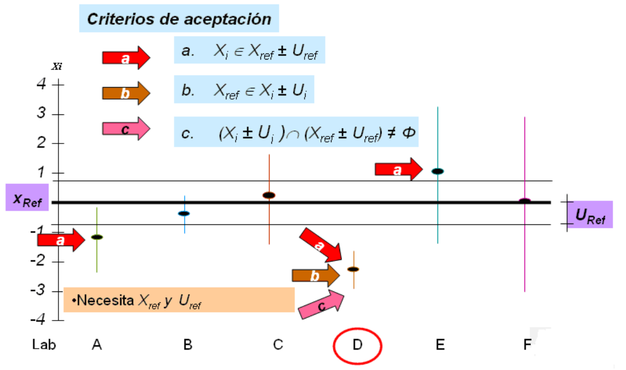


Fig. 4. Criterios generales de aceptación por inclusión

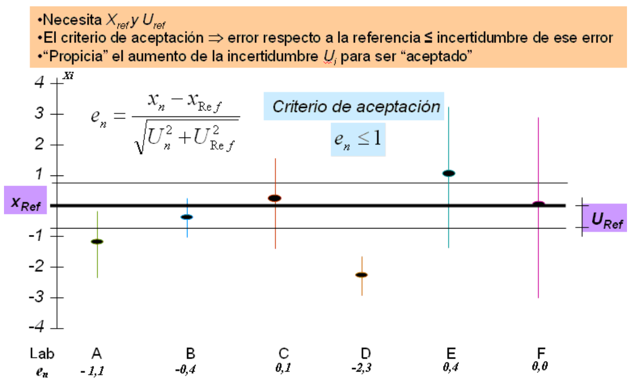


Fig. 5. Criterio del error normalizado

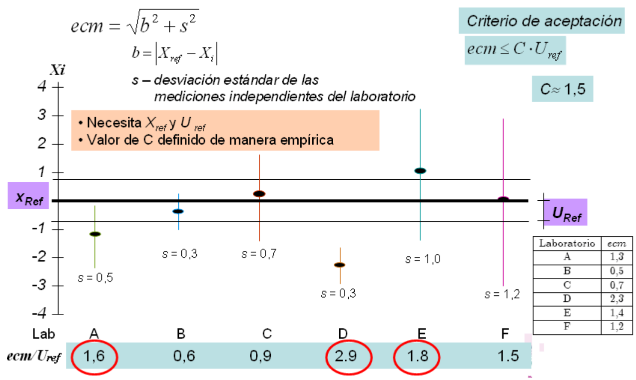


Fig. 6. Criterio del error cuadrático medio (ecm).

2.5 Criterio de error cuadrático medio (ecm)
Este criterio combina el error respecto al valor de la referencia y la desviación estándar asociada a la repetibilidad, dicha combinación se compara con un número C de veces la incertidumbre expandida del valor de referencia.
El error cuadrático medio (ecm) se calcula por medio de la ecuación (8).

$$ecm = \sqrt{b^2 + s^2} \qquad (8)$$

Donde:

$$b = |X_{ref} - X_i|$$

s es la desviación estándar de las mediciones independientes del laboratorio. El criterio de aceptación se aplica utilizando la ecuación (9).

$$\frac{ecm}{U_{ref}} \leq C \qquad (9)$$

Donde: $C \approx 1,5$

C depende del tipo de prueba que se realice.
Para este enfoque se requiere la incertidumbre del valor de referencia pero no la de los laboratorios participantes.
Este criterio es muy sensible al tipo de prueba de que se trate: Si la desviación estándar contribuye poco en forma relativa a la incertidumbre, pueden ocurrir sesgos al aplicar el criterio de aceptación. En una prueba para la cual la incertidumbre dependa mayoritariamente de la incertidumbre de un patrón, por ejemplo un material de referencia, como los resultados de los participantes no la consideran pero si contribuye a la incertidumbre del valor de referencia, el criterio puede enmascarar el desempeño real de los participantes.
En la tabla 1 se tienen los datos obtenidos para el mejor estimado, la incertidumbre expandida y la desviación estándar de cada uno de los laboratorios que participaron en la intercomparación que se presenta en la fig. 1. Utilizando los valores de referencia dados a continuación y el criterio del error normalizado se graficarán y analizarán los resultados.

Tabla N° 1 Datos para el criterio del error cuadrático medio

Laboratorio	X_i	U_i	s_i
A	-1,2	0,9	0,5
B	-0,4	0,6	0,3
C	0,2	1,3	0,7
D	-2,3	0,7	0,3
E	1	2,2	1,0
F	0,1	2,8	1,2

Xref = 0
Uref = 0,8
Por medio de la ecuación de ecm, se calcula el error cuadrático medio para cada laboratorio y se obtiene la figura 6 que lleva incluida la tabla de ecm para cada laboratorio.

Observando la figura 6 se puede concluir que el laboratorio D no satisface este criterio.

2.6 El método de mínimos cuadrados [4]
Este método consiste en una optimización que incluye a todo el grupo de laboratorios participantes. Para comparaciones entre laboratorios, es utilizado en el caso en que los equipos o instrumentos empleados en la comparación presentan deriva (desgaste que sufren los instrumentos o equipos con el transcurso del tiempo). En el desarrollo de este trabajo, se analizará el caso más simple, el cual corresponde al caso de regresión líneal.
El modelo matemático para la variable medida es el de la ecuación 10.

$$\widehat{X}_i = a + bt_i \qquad (10)$$

Donde *a* y *b* son el intercepto y la pendiente de la recta de regresión que se calculan por medio de las correspondientes ecuaciones, y t_i es el tiempo que transcurre entre las pruebas, los cuales son iguales y se asumen con un valor de i unidades.
Para probar la bondad del ajuste realizado por la recta de mínimos cuadrados, se utiliza el criterio de χ^2. Matemáticamente este criterio se aplica por medio de la ecuación 11.

$$\chi^2_{obs} \leq \chi^2_p(Y) \qquad (11)$$

Donde:

$$\chi^2_{obs} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{X_i - \widehat{X}_i}{u_i} \right)^2 \qquad (12)$$

Con *Xi* mejor estimado del laboratorio *i*
$\widehat{X}_i$ nuevo mejor estimado por medio de mínimos cuadrados del laboratorio i
u_i incertidumbre estándar del laboratorio i
N número de laboratorios participantes
Donde $\chi^2_p(Y)$ se extrae de tablas estadísticas, una vez se conoce a *p* que es el nivel de confianza y a *Y* que son los grados de libertad y que está dado por la ecuación 13.

$$Y = N - q - 1 \qquad (13)$$

Donde
N es el número de laboratorios participantes
q es el número de parámetros de la curva propuesta (para el caso más simple es igual a 2)
En la tablaN° 2 se muestran los valores más utilizados de X^2 para las comparaciones con un nivel de confianza del 95 %, es decir *p* = 0,95.

Tabla N°2 Valores para aplicar el criterio de mínimos cuadrados

Y	2	3	4	5	6	7	8
χ^2	5,99	7,81	9,49	11,07	12,59	14,07	15,51

A continuación utilizando los datos de la tabla 3, datos que se han utilizado para criterios anteriores; se utilizará el método de mínimos cuadrados para ilustrar gráficamente la recta de regresión y se utilizará el criterio de bondad del ajuste para analizar la situación.

Tabla N°3 Datos para la aplicación del criterio de mínimos cuadrados

Laboratorio	X_i	U_i	u_i
A	-1,2	0,9	0,45
B	-0,4	0,6	0,3
C	0,2	1,3	0,65
D	-2,3	0,7	0,35
E	1	2,2	1,1
F	0,1	2,8	1,4

Para calcular los valores de *a* y *b* de la ecuación (10) se construye la tabla N° 4.
Los valores *a* y *b* calculados con las ecuaciones:

$$b = \frac{n\left(\sum T_t Y_t\right) - \left(\sum T_t\right)\left(\sum Y_t\right)}{n\left(\sum T_t^2\right) - \left(\sum T_t\right)^2} \qquad a = \frac{\sum Y_t - b\sum T_t}{n}$$

Son: a = -1,25 b = 0,23

Tabla N° 4 Datos para el análisis de mínimos cuadrados

Laboratorio	t_i	X_i	t_iX_i	t_i^2
A	1	-1,2	-1,2	1
B	2	-0,4	-0,8	4
C	3	0,2	0,6	9
D	4	-2,3	9,2	16
E	5	1	5	25
F	6	0,1	0,6	36
$\sum$	21	-2,6	-5	91

Con base en el cálculo de los valores de $\widehat{X}_i$ mediante la utilización de la ecuación (10), se obtiene la tabla N° 5.

Tabla N° 5 Datos de la recta obtenida por el método de mínimos cuadrados

Laboratorio	t_i	X_i
A	1	-1,02
B	2	-0,79
C	3	-0,56
D	4	-0,33
E	5	-0,1
F	6	0,13

Graficando se obtiene la figura 7.
Utilizando la ecuación (12) se tiene:
$\chi^2_{obs} = 35,90$
Utilizando la tabla N° 2, se tiene:
$\chi^2_{0,95}(3) = 7,81$
Al aplicar el criterio por medio de la ecuación (11) se observa que:
$\chi^2_{obs} > \chi^2_{0,95}(3)$
Se concluye por lo tanto al observar la figura 7 que el laboratorio D no satisface este criterio.

3. Determinación de los outliers [1]

Los outliers son observaciones numéricamente diferentes del resto de las observaciones, los criterios que se utilizan para rechazarlos son muchos pero ninguno es absolutamente seguro. Entre los criterios más utilizados se tienen:
a) Criterio de Dixon: Este criterio es un test estadístico que se lleva a cabo siguiendo los siguientes pasos [1]:
i) Se grafican los datos con el fin de identificar el dato que difiere de los demás, este dato se considera sospechoso.
ii) Se ordenan los datos en orden ascendente.

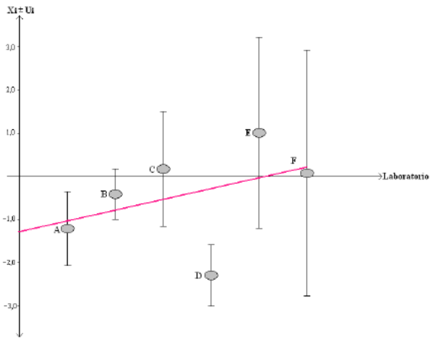


Fig. 7. Gráfico de la aplicación del método de mínimos cuadrados

iii) Se calcula d como la diferencia entre el dato sospechoso y el dato más cercano a éste.
d = dato sospechoso - dato más cercano
(14)
iv) Se calcula la dispersión completa de la serie de datos w como la diferencia entre el dato mayor y el dato menor.
w = dato mayor - dato menor
(15)
v) Se encuentra el valor de Q_{exp} utilizando la ecuación 16.
$$Q_{exp} = \frac{|d|}{w}$$
(16)
vi) Se encuentra el valor de Q_{crit} por medio de la tabla del apéndice C, conociendo el nivel de confianza[1] y el número de laboratorios participantes *N*.
vii) Se aplica el criterio de *Q* de Dixon utilizando la ecuación 2.86 para determinar si es necesario rechazar el dato sospechoso.
viii) $Q_{exp} < Q_{crit}$
Con los datos de la figura 1, utilice el criterio *Q* de Dixon se determinará si existe algún dato que se deba rechazar. Dibujando los datos se obtiene la figura 8.
Siguiendo los pasos:
i) De la figura 2.36 se observa que el dato sospechoso es el del laboratorio D cuyo valor es: -2,3.
ii) Ordenando los datos se obtiene: -2,3 -1,2 -0,4 0,1 0,2 1
iii) Calculando d con la ecuación 14, se tiene:
d = -2,3 - (-1,2) = -1,1
iv) Calculando w con la ecuación 15, se tiene:
w = 1 – (-2,3) = 3,3

[1] Generalmente el nivel de confianza se asume como del 95%, es decir p = 0,95.

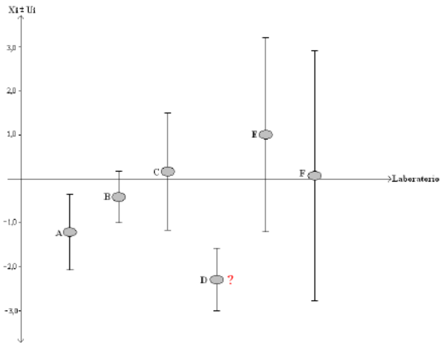


Fig. 8. Gráfica para la aplicación del criterio *Q* de Dixon.

v) Calculando Q_{exp} con la ecuación 16, se tiene:

$$Q_{exp} = \frac{|-1,1|}{3,3} = 0,33$$

vi) Buscando Q_{crit} en la tabla del apéndice C, con $N = 6$ y
$p = 0{,}95$ se tiene:
$Q_{crit} = 0{,}56$

vii) Aplicando el criterio se tiene: $Q_{exp} < Q_{crit}$ esto indica que el dato del laboratorio D no debe rechazarse. En conclusión para esta intercomparación no debe rechazarse ninguno de los resultados obtenidos para cada laboratorio.
Una opción recientemente propuesta es obtener una distribución resultante de mezclar todas las distribuciones con pesos iguales. Debe distinguirse esta operación de la suma de distribuciones. Numéricamente se genera cada una de las distribuciones y se unen los elementos obtenidos, se identifica la fdp resultante y se caracteriza estadísticamente.

Conclusiones

Con respecto al tema de comparación entre laboratorios se puede analizar lo siguiente:
No hay directrices únicas para la consideración de las incertidumbres en las comparaciones.
El método de análisis depende de la magnitud considerada.
Se debe documentar el método de análisis usado y las fuentes de incertidumbre.
Se debe definir un protocolo claro acorde con los objetivos de la comparación.
El criterio de aceptación de resultados depende del objetivo de la comparación y de las características de ésta (comparación clave, prueba de aptitud, etc.).
Se debe considerar la posibilidad de aplicar más de un criterio de aceptación.
Evaluar diferentes valores de referencia en un solo método.
Se debe elegir el valor de referencia y su incertidumbre de modo que no sean afectados por los resultados significativamente fuera de la tendencia principal.
Se debe considerar cuidadosamente la correlación entre los resultados de los laboratorios participantes.
La incertidumbre declarada no indica por sí misma la confiabilidad del participante.
Se debe tomar en cuenta la posible deriva en los artefactos de referencia.

Agradecimientos
A Rubén Lazos experto del CENAM, quien nos aportó con sus conocimientos en esta área, en un curso avanzado que realizamos bajo su dirección en Queretaro - México. A la Universidad Tecnológica de Pereira y a COLCIENCIAS que han cofinanciado proyectos de investigación en la línea de investigación en metrología, que permitieron la implementación de laboratorios en las áreas de variables eléctricas y metrología electromédica, que hoy se encuentran "acreditados" y que sirvieron para que el grupo de electrofisiología en su línea de investigación en metrología, profundizara mucho más sobre los conceptos teóricos de esta área.

Bibliografía

[1] Natrella, M., Experimental Statistics, NBS Handbook 9 (1963) pp. 17-1.
[2] Castelazo, I., Uso de la distribución t en la estimación de la incertidumbre de la medición. Nota. Centro Nacional de Metrología. El Marqués, Qro., México, 2002.
[3] Bich, W., Memorias del Simposio de Metrología, Querétaro, México, 2001.
[4] Nielsen, L., Report on Evaluation of mesurement intercomparisons by the method of least squares, DFM, 1999.