

Evaluación de la homogeneidad de las muestras, para Programas de Ensayos de Aptitud (PEA)

INTI Lácteos - PTM

V. Galacho, G. Rodríguez, F. Castro

vgalacho@inti.gob.ar

INTRODUCCIÓN

Un requisito imprescindible de un PEA es demostrar que las muestras distribuidas a los participantes son compatibles entre sí, para los fines propuestos en la intercomparación. Los resultados de las pruebas de homogeneidad son la garantía que este requisito se cumple.

Los criterios analíticos y estadísticos que aseguran una homogeneidad conforme, impactan sobre la dispersión de los resultados y sobre la evaluación de desempeño de los participantes.

La metodología implementada por INTI-Lácteos-PTM para asegurar la homogeneidad de las muestras, está sustentada en un Sistema de Gestión de la Calidad acreditado bajo la Norma ISO 17043: 2010.

OBJETIVO

En este trabajo se describe el procedimiento empleado para comprobar la homogeneidad de las muestras de leche en polvo destinadas a los ensayos físico-químicos y enviadas a los participantes de los PEA organizados por el INTI-Lácteos-PTM, cuya evaluación de desempeño se realiza por z-score. Para la elaboración de dicho procedimiento se siguen los lineamientos de las normas ISO 17043: 2010 e ISO 13528: 2005.

DESCRIPCIÓN Y RESULTADOS

1º Elección del parámetro crítico

Previo al envío de las muestras, se comprueba la homogeneidad de las mismas, para el parámetro crítico involucrado en la ronda.

El parámetro crítico fue seleccionado a partir de un estudio experimental, donde se controló la variabilidad de la totalidad de los parámetros físico-químicos involucrados en el PEA. Tras dicho estudio se estableció que el parámetro crítico es el contenido de humedad.

2º Toma de muestra

Para realizar la prueba de homogeneidad se toman de manera aleatoria al menos 10 muestras ya envasados en la forma que van a ser enviadas a los participantes.

3º Obtención de resultados

Se analizan al azar 2 porciones de cada muestra seleccionada y se obtienen los resultados de cada una de las determinaciones realizadas bajo condiciones de repetibilidad.

Luego se sigue el esquema de cálculo descripto a continuación, donde se consideran 11 muestras:

Muestra N°	Contenido de analito		Media dentro de cada muestra	
	Porción 1	Porción 2	Cálculo	\bar{X}_{0j}
1	X ₁₁	X ₁₂	$(X_{11}+X_{12}) / 2$	\bar{X}_{01}
2	X ₂₁	X ₂₂	$(X_{21}+X_{22}) / 2$	\bar{X}_{02}
3	X ₃₁	X ₃₂	$(X_{31}+X_{32}) / 2$	\bar{X}_{03}
4	X ₄₁	X ₄₂	$(X_{41}+X_{42}) / 2$	\bar{X}_{04}
5	X ₅₁	X ₅₂	$(X_{51}+X_{52}) / 2$	\bar{X}_{05}
6	X ₆₁	X ₆₂	$(X_{61}+X_{62}) / 2$	\bar{X}_{06}
7	X ₇₁	X ₇₂	$(X_{71}+X_{72}) / 2$	\bar{X}_{07}
8	X ₈₁	X ₈₂	$(X_{81}+X_{82}) / 2$	\bar{X}_{08}
9	X ₉₁	X ₉₂	$(X_{91}+X_{92}) / 2$	\bar{X}_{09}
10	X ₁₀₁	X ₁₀₂	$(X_{101}+X_{102}) / 2$	\bar{X}_{010}
11	X ₁₁₁	X ₁₁₂	$(X_{111}+X_{112}) / 2$	\bar{X}_{011}
Media general				\bar{X}_{00}

Nota:

X: es una observación (resultado)

Primer subíndice: indica el número de muestra.

Segundo subíndice: indica el número de porción test.

\bar{X}_{00} : Media general. Es el promedio general de todas las observaciones (resultados).

\bar{X}_{0j} : Media de cada muestra. Por ejemplo para la muestra 1 sería:

$$\bar{X}_{01} = (X_{11}+X_{12}) / 2$$

4º Evaluación de los resultados

Para realizar la evaluación de homogeneidad se calcula el desvío estándar entre muestras (Ss), previo cálculo del promedio de cuadrados entre los grupos de muestras (SCME) y el promedio de cuadrados dentro de los grupos de muestras (SCMD).

$$SCME = \sum_{j=1}^k n_j (\bar{x}_{0j} - \bar{x}_{00})^2 / (k - 1)$$

k: número total de muestras. Por lo tanto $k \geq 11$
n: número total de observaciones por muestra. Por lo tanto $n \geq 2$

$$SCMD = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x}_{0j})^2 / \sum_{j=1}^k (n_j - 1)$$

k: número total de muestras. Por lo tanto $k \geq 11$
n: número total de observaciones por muestra. Por lo tanto $n \geq 2$

$$Ss = \sqrt{(SCME - SCMD) / 2}$$

5º Evaluación de la homogeneidad. Criterios.

Para evaluar si las muestras son homogéneas para los fines propuestos, se siguen consecutivamente los criterios enunciados a continuación:

1º Criterio. Desvío estándar entre muestras (Ss)

La variación entre muestras debe ser menor o igual al 30% del desvío estándar target propuesto. El desvío estándar target propuesto previo al análisis de los resultados de los laboratorios participantes corresponderá al desvío estándar de reproducibilidad (SR) propuesto por la norma sugerida para la realización del ensayo (o el histórico, o provenir de literatura científica, según corresponda).

Se consideran adecuadamente homogéneos si cumplen con la siguiente condición:

$$Ss/SR \leq 0,3$$

2º Criterio: Desvío standard de repetibilidad

El Ss deberá ser menor o igual al desvío estándar de repetibilidad (Sr) de la norma sugerida para la realización del ensayo.

$$Ss \leq Sr$$

3º Criterio

Si el material no es lo suficientemente homogéneo según los criterios 1º y 2º, dicho material se utilizará siempre que el valor de Ss no supere el valor de SR indicado en la norma sugerida para la realización del ensayo. En este último caso se tendrá en cuenta la variabilidad entre muestras en la evaluación final de los laboratorios.

$$Ss \leq SR$$

Nota: Este SR podría ser modificado al final del estudio estadístico de acuerdo a la incertidumbre encontrada en el valor asignado de la ronda y/o a la dispersión encontrada en la prueba de homogeneidad (3º criterio) y/o al desvío estándar robusto de la ronda.

4º Criterio

En los casos en que el promedio de cuadrados dentro de las muestras resulte mayor al promedio de cuadrados entre muestras, originando un resultado negativo, se considera que el material es homogéneo asumiendo que la variabilidad entre las muestras es inferior a la encontrada dentro de las muestras repetibles.

$$(SCME - SCMD) < 0$$

En los casos que las muestras no sean suficientemente homogéneas, se las destina a PEA, siempre y cuando se pueda considerar esta dispersión en la evaluación de los resultados.

CONCLUSION

Se verificó que el procedimiento anteriormente detallado resulta adecuado para la comprobación de la homogeneidad de las muestras, destinadas a los ensayos físico químicos en leche en polvo, enviadas a los PEA que organiza INTI-Lácteos-PTM.

BIBLIOGRAFÍA

ISO/IEC 17043: 2010. Evaluación de la conformidad - Requisitos generales para los ensayos de aptitud.
ISO 13528: 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
FIL/IDF 26 A: 1993 Determinación del contenido de humedad.