

USO DE LA ECUACIÓN DE HORWITZ EN LABORATORIOS DE ENSAYOS NMX-EC-17025-IMNC-2006

Carlos Antonio Rivera Orozco y María del Rosario Rodríguez Báez
Bufete de ingenieros industriales, S.C.
Francisco Pimentel 4104 B Col. Las Granjas. Chihuahua Chihuahua. C.P. 31160
614 - 419 3700; info@bii.com.mx

Resumen: Conforme se genera información sobre el comportamiento de los datos en procesos normalizados se aumenta el acervo de parámetros de desempeño para diferentes áreas de la metrología; el coeficiente de variación de Horwitz es uno de los primeros parámetros empíricos cuya utilidad como valor de referencia ha sido de utilidad para el control de calidad y la evaluación del desempeño. Este artículo presenta las características del coeficiente y propone su uso formal en laboratorios de ensayos que operan bajo la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006.

1. INTRODUCCIÓN

La norma NMX-CH-5725-2-IMNC [1] establece el modelo general para los cálculos de repetibilidad S^2_r y reproducibilidad S^2_R ; con estos valores es posible evaluar la homogeneidad de las varianzas por la prueba F o con la prueba de Ji cuadrada; en ambos casos queda a criterio del usuario seleccionar el valor de referencia σ^2 .

Los resultados S^2_R son aceptados por organismos de acreditación [3] como fuente principal de incertidumbre de la medición, pero persiste la duda sobre la idoneidad de las varianzas observadas por el laboratorio.

Por otra parte, la cláusula A.2.1.3 de la norma NMX-EC-43-1-IMNC menciona la varianza como una fuente de evaluación del desempeño; la cláusula 7.4.2 de la norma NMX-CH-13528-IMNC [2] cita la curva de Horwitz pero no discute su alcance.

Los casos anteriores tienen lugares comunes: ¿Cuál es el valor adecuado para S^2_R ?; ¿Dónde obtener un parámetro σ^2 cuando la información es escasa? En ocasiones la intuición del metrologo da una idea de si la reproducibilidad es "buena" o "mala", pero aún se carece de un valor convencional aceptado.

Este trabajo presenta la discusión que existe sobre la ecuación de Horwitz como parámetro empírico σ^2_R ; propone las condiciones para su uso en laboratorios de ensayo que operan bajo la norma NMX-EC-17025-IMNC; y comenta su aplicación como parámetro de evaluación en ensayos de aptitud.

1.1. Contexto

En 1977 por iniciativa del CIPM¹ se inician los trabajos para normalizar el cálculo de la dispersión de los resultados de medición por medio de un parámetro robusto: la incertidumbre. En 1980, por convocatoria del BIPM², se publica la recomendación INC-(1980) antecedente de la GUM³ (NMX-CH-140-IMNC en México).

Por otra parte, durante la conferencia anual de análisis de la Universidad de Wisconsin en 1977 se presenta el hallazgo de la relación funcional entre la varianza y la concentración de analito. En 1980 el Journal de la AOAC⁴ publica un artículo de Horwitz, Kamps y Boyer [4] donde formalizan la relación de que la dispersión de los resultados de pruebas interlaboratorio está en función del nivel de concentración del analito independientemente del método y la naturaleza de la muestra.

Es inevitable suponer un paralelismo entre ambos documentos porque mientras la metrología científica busca un método general para expresar la dispersión, la química analítica encuentra una ecuación empírica de aplicación particular.

1.2. El coeficiente de Horwitz en organismos internacionales

Horwitz y Albert (2006) comentan que el coeficiente de variación (CV) de Horwitz⁵ ha sido propuesto

¹ Comité Internacional de Pesas y Medidas

² Buró Internacional de Pesas y Medidas

³ Guía para la expresión de la incertidumbre en la medición.

⁴ Organización de Química Analítica.

⁵ El artículo hace mención de la relación de Horwitz (HorRat), expresión que se aclara en el apartado 3.1 de este documento.

como un valor de referencia para evaluar el desempeño en pruebas interlaboratorio. Entre los organismos citados se encuentran la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, 1990); el Comité Nórdico Analítico (NMKL, 1996); la Comisión Internacional para Uniformizar Métodos de Análisis de Azúcar (ICUMSA, 2004); el Comité Europeo de Normalización (CEN, 2004) [5].

Cabe destacar que las autoridades regulatorias de la Unión Europea lo han incorporado como criterio de aceptación para métodos de análisis con fines regulatorios [Ibidem].

También existen publicaciones recientes (2009) de la Asociación Nacional de Autoridades de Prueba (NATA) y la Comisión del Codex Alimentarius [6] que reconocen la ecuación de Horwitz como un constituyente relevante de la estimación de la incertidumbre en métodos de química analítica.

2. LA ECUACIÓN DE HORWITZ

En 1980 Horwitz et. al. exponen que el comportamiento de la dispersión de los resultados en pruebas interlaboratorio puede presentarse con un gráfico del CV expresado en potencia de 2 contra la concentración medida expresada en potencia de 10; según se muestra en la **Figura 1** y que por su forma fue conocido como la trompeta de Horwitz:

$$CV \text{ de Horwitz} = CV_{Horwitz} = 2^{(1-0.5 \log C)} \quad (1)$$

donde el CV = coeficiente de variación expresado en %; C = es el nivel de concentración del analito expresado en valores adimensionales de masa. Los valores representativos de la **Figura 1** se muestran en la **Tabla 1**.

Concentración de analito	CV de Horwitz
10 %	2.8 %
1 %	4.0 %
0.1 %	5.6 %
0.01 %	8.0 %
1 Ppm	16 %
1 Ppb	45 %

Tabla 1. CV de Horwitz para diferentes concentraciones

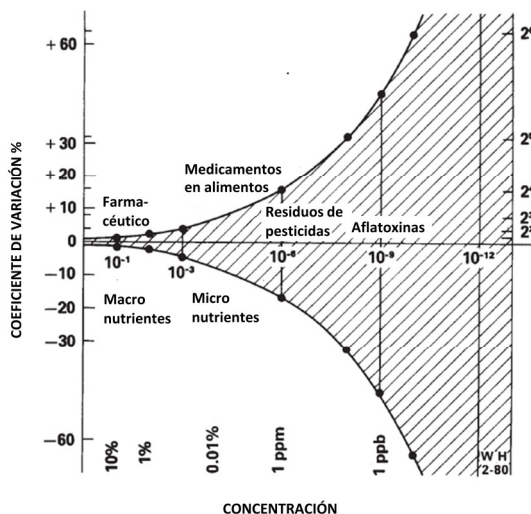


Figura 1. Trompeta de Horwitz⁶

En 1999 Michael Thompson simplifica la ecuación (1) en la siguiente expresión:

$$CV_{Horwitz} = 2C^{-0.15} \quad (2)$$

2.1. Relación de Horwitz (HorRat)

Como se mencionó en la sección 1.2 el CV de Horwitz se utiliza como parámetro para evaluar el desempeño de laboratorios de química analítica para lo cual se diseñó la relación de Horwitz u HorRat que se calcula con la ecuación que sigue:

$$HorRat = \frac{RSD_R}{PRSD_R} \quad (3)$$

donde RSD_R = desviación estándar relativa expresada en porcentaje y $PRSD_R$ = desviación estándar pronosticada por el CV de Horwitz.

En la práctica los resultados HorRat aceptables oscilan entre 0.5 y 2; aunque no son límites absolutos permiten tener una idea del desempeño del laboratorio. Para su interpretación es importante considerar que las desviaciones consistentes hacia el límite inferior (valores < 0.5) pueden indicar promedios no reportados o excelente entrenamiento y experiencia; las desviaciones consistentes hacia el límite superior (valores > 2) pueden indicar no homogeneidad de las muestras, necesidad de optimizar el método o entrenamiento, operaciones bajo el límite de cuantificación o un método no satisfactorio [5].

⁶ Tomada de [4], traducción de los autores.

2.2. Limitaciones por métodos

Horwitz y Albert (2006) advierten: “La curva de Horwitz no aplica para analitos empíricos, p.e. aquellos que son dependientes del método como humedad, cenizas, fibra y analitos definidos por el método cuya composición se define con debilidad y cuyo estimado de concentración depende de los detalles específicos del método. Tampoco aplica para analitos indefinidos como enzimas, polímeros y varias biomoléculas, o factores de calidad, propiedades físicas o métodos físicos como color, densidad, viscosidad o peso drenado cuyos resultados no son ordinariamente expresados como concentraciones.”

2.3. Limitaciones por concentraciones

De los trabajos de Thompson sobre los valores de la desviación estándar de la reproducibilidad S_R a extremos de concentraciones de micotoxinas y residuos de pesticidas se concluyó que el *CV de Horwitz* presentaba diferencias significativas con respecto a los resultados observados, de tal forma que el modelo de aplicación se corrige con los intervalos que se muestran en la **Tabla 2**.

$\sigma_R=0.22C$	Si $C < 1.2 \times 10^{-7}$
$\sigma_R=0.02C^{0.8495}$	Si $1.2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0.138$
$\sigma_R=0.01C^{0.5}$	Si $C > 0.138$

Tabla 2. Modelo contemporáneo de la desviación estándar de la reproducibilidad

En el mismo artículo de 2006 Horwitz y Albert advierten que el modelo fue adoptado en normativas de la Unión Europea que consideran otros analitos pero sin la confirmación experimental suficiente.

3. LA ECUACIÓN EN LA ACREDITACIÓN

Laboratorios bajo la norma NMX-EC-17025-IMNC deben cumplir requisitos metrológicos para su acreditación; el *CV de Horwitz* tiene características que lo hacen elegible.

3.1. Características metrológicas

En química analítica el *CV* se expresa como la relación que existe entre la desviación estándar S y la media de las mediciones X , su expresión porcentual se obtiene al multiplicar por 100 según se muestra en la ecuación que sigue:

$$CV, \% = \frac{S}{X} \cdot 100 \tag{4}$$

Considerando que es posible sustituir el valor de *CV de Horwitz* en (4), por despeje se obtiene un valor S que se llamará *de Horwitz* como se muestra en la ecuación (5) y la varianza correspondiente que se muestra en la ecuación (6).

$$S \text{ de Horwitz} = S_{Horwitz} = \frac{CV_{Horwitz}}{100} \cdot X \tag{5}$$

$$S^2_{Horwitz} = \left(\frac{CV_{Horwitz}}{100} \cdot X \right)^2 \tag{6}$$

Dado que el *CV de Horwitz* se obtiene en condiciones experimentales de reproducibilidad del método; se puede considerar que $S^2_{Horwitz}$ es la estimación del parámetro de reproducibilidad de un método analítico no exento en 2.2 por lo tanto:

$$S^2_{Horwitz} = S^2_R \tag{7}$$

Considerando que los mensurandos expresan la media de las muestras repetidas; se tiene que por el teorema del límite central, la distribución de probabilidad de los resultados interlaboratorios se comporta como una normal. De tal forma que la *varianza de Horwitz*, $S^2_{Horwitz}$, está asociada a esta distribución.

Por último, se sabe que el *CV de Horwitz* se calcula con una cantidad de datos $N > 30$; por la teoría de muestras pequeñas se sabe que N es lo suficientemente grande para considerar que la varianza de la muestra se aproxima a una poblacional, por lo tanto sería aceptable suponer la igualdad:

$$S^2_{Horwitz} = \sigma^2_{Horwitz} \tag{8}$$

3.2. Condiciones experimentales

Un arreglo experimental típico para pruebas interlaboratorios se muestra en la **Figura 2** donde el círculo representa una muestra homogénea y estable que se distribuye entre diferentes laboratorios representados por rectángulos; a su vez cada laboratorio realiza un número determinado de repeticiones las cuales son representadas por líneas verticales.

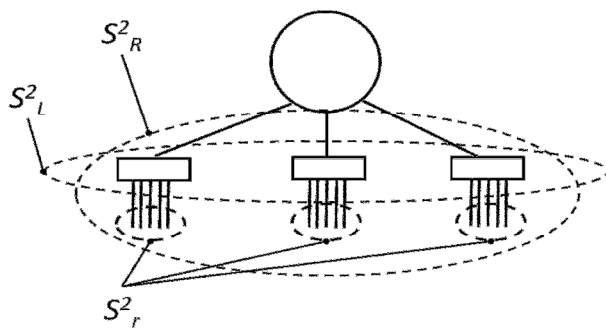


Figura 2. Arreglo experimental típico de las pruebas interlaboratorias

Con un arreglo experimental como este se obtiene tres desviaciones estándar de repetibilidad, una por cada laboratorio; por medio del algoritmo de la norma NMX-CH-5725-2-IMNC se calcula una varianza de repetibilidad S^2_r que representa a los tres laboratorios. Este parámetro se conoce como la varianza de la repetibilidad del método y desde un punto de vista gráfico se encuentra en la base.

Continuando hacia arriba se obtienen tres medias de medición, una por cada laboratorio; con estos valores y por medio del algoritmo de la norma NMX-CH-5725-2-IMNC se calcula una varianza S^2_L que representa la dispersión de los resultados entre laboratorios. Este parámetro se conoce como la varianza de la reproducibilidad de los resultados entre laboratorios y desde el punto de vista gráfico se encuentra en medio.

Por último, la varianza de todo el arreglo experimental se expresa con la ecuación que sigue:

$$S^2_R = S^2_L + S^2_r \tag{9}$$

Este estimador se conoce como la varianza de la reproducibilidad del método y desde el punto de vista gráfico abarca todas las dispersiones del experimento.

Dado que el arreglo experimental involucra cambios de laboratorios y con ello todos los cambios posibles de los sistemas de medición, el valor de S^2_R representa un valor “grande”, comparado con el valor que se pudiera observar en un arreglo experimental similar donde sólo participan tres analistas en el mismo laboratorio; al calcular $S^2_{R'}$ se obtiene la varianza de la reproducibilidad del laboratorio.

Lo anterior es importante porque $S^2_{Horwitz}$ es un estimador empírico de la reproducibilidad del método, es decir que $S^2_{Horwitz} = S^2_R$ pero $S^2_{Horwitz} \neq S^2_{R'}$. Por otra parte con $S^2_{Horwitz}$ no es posible conocer S^2_L ; tampoco S^2_r .

3.3. Pruebas de varianzas

Según lo expuesto, la expresión (7) es comparable con la (9) de tal forma que es posible realizar una prueba de varianzas para evaluar su homogeneidad⁷ y por lo tanto comprobar si los resultados de reproducibilidad de un estudio particular son comparables con el parámetro de reproducibilidad del método.

3.3.1. Ejemplo de uso interno

A continuación se muestra un ejemplo que ilustra la aplicación de la ecuación de Horwitz dentro de un laboratorio de ensayos; por simplicidad se obvia la descripción detallada del protocolo experimental. En la sección de discusión de la sección 4 se abordarán puntos críticos de esta sección.

Un laboratorio realiza un estudio interno de reproducibilidad entre 6 analistas con 5 repeticiones para determinar concentraciones de calcio en suelo agrícola por medio de ICP.

El mensurando $X = 4876.63$ ppm y $S^2_R = 38926.84$ ppm; a este nivel de concentración se obtiene que al calcular (2) y sustituir en (6) la varianza esperada del método $S^2_{Horwitz} = 47232.98$; para conocer si S^2_R es un valor aceptable, se compara con $S^2_{Horwitz}$ por prueba de varianzas

3.3.1.1. Prueba F

Se establecen las siguientes hipótesis:

$H_0 = Si F_{exp} > F_{crit}$ existe diferencia significativa entre las varianzas, por lo tanto no son homogéneas.

$H_1 = Si F_{exp} \leq F_{crit}$ no existe diferencia significativa entre las varianzas, por lo tanto son homogéneas.

F_{exp} se calcula con la varianza mayor en el numerador quedando para este caso $F_{exp} = S^2_{Horwitz} / S^2_R = 1.21$

⁷ Cabe recordar que un estudio interlaboratorios asume homogeneidad en las varianzas porque la medición se realiza a una misma muestra en condiciones experimentales similares.

F_{crit} es el valor en la distribución F para un nivel de confianza $\alpha = 5\%$ y v_n grados de libertad. Se considera que $n = 24$ para S^2_R y $N \rightarrow \infty$ para $S^2_{Horwitz}$; en este caso $F_{(5\%;1E10;24)} = 1.75$

Se observa que H_0 es falsa, por lo tanto las varianzas son homogéneas; es decir que la reproducibilidad del laboratorio es adecuada tomando como referencia el valor de Horwitz.

3.3.1.2. Prueba de HorRat

Si el desempeño del laboratorio se compara con HorRat, se observa que la sustitución en (3) da como resultado 0.91, un valor aceptable de acuerdo al intervalo expuesto en la sección 3.1.

3.3.1.3. Prueba de Ji Cuadrada

Si el desempeño del laboratorio se compara por medio de una prueba simple de Ji Cuadrada [7], se tienen los estadísticos $C = S^2_R/\sigma^2_R$; y $C' = (X^2_{(5\%;v)})/V$; bajo las siguientes hipótesis:

$H_0 = Si C > C'$ existe diferencia significativa entre las varianzas.

$H_1 = Si C \leq C'$ no existe diferencia significativa entre las varianzas.

Para el ejemplo se tiene que $C = 0.82$ y $C' = 1.53$; por lo tanto H_0 falsa.

3.4. La expresión de la incertidumbre

De acuerdo a los conceptos de la GUM, $S^2_{Horwitz}$ es una incertidumbre de tipo B del método de medición. Si se considera que la distribución de probabilidad asociada es una normal y se utiliza la igualdad en (8); a continuación se expresa la incertidumbre expandida del método:

$$U_{Método} = \sigma_{Horwitz} \cdot k \tag{10}$$

Donde $k = t_{(\alpha;v)}$ = factor de cobertura a una probabilidad de aceptación $p = 1-\alpha$ con v grados de libertad. Dado que los supuestos de normalidad basan la teoría expuesta además de la Política de incertidumbre de la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) [1] se conoce que $p \approx 95\%$; dado que la varianza es poblacional $v = 100$ por lo tanto $t_{(5\%;100)} \approx 1,98 \approx 2$

3.5. Ensayos de aptitud

La diferencia entre ensayos de aptitud (EA) y pruebas interlaboratorios es que los primeros califican los resultados de los participantes en dos grupos: apto, no- apto; esto requiere que se defina el parámetro de calificación a utilizar.

En México los EA diseñados bajo la norma NMX-EC-43-1-IMNC tienen a la norma NMX-CH-13528-IMNC como complemento que le proporciona algoritmos estadísticos para la calificación. Ya se mencionó en la introducción que la cláusula 7.4.2 de la norma NMX-CH-13528-IMNC cita la ecuación de Horwitz pero no aclara su uso. En esta sección se presenta un ejemplo simplificado para la evaluación de rangos.

3.5.1. Planteamiento del caso

Si se organiza un ensayo de aptitud entre tres laboratorios {A, B, C} que realizan pruebas para determinar la concentración de pesticida en una muestra de puré de pera. Cada laboratorio debe reportar dos resultados, con un día de diferencia entre ambos.

El objetivo particular de este ensayo es evaluar la aptitud de cada laboratorio para desarrollar los procesos en condiciones de reproducibilidad, se toma como referencia la ecuación de Horwitz.

Los resultados reportados por laboratorio se muestran en la **Tabla 3**.

Laboratorio	Día 1 (ppm)	Día 2 (ppm)
A	9.2	11.4
B	8.1	10.7
C	5.3	9.1

Tabla 3. Resultados reportados

3.5.2. Evaluación por medio de rangos

Para esta evaluación se utilizan los criterios de la sub cláusula 5.2.2.1 de la norma NMX-CH-5725-6-IMNC [8]; la ecuación (11) define el rango crítico CR para los resultados que se obtienen en condiciones de reproducibilidad.

$$CR_{0,95}(n) = f(n)\sigma_R \tag{11}$$

donde $f(n)$ = factor para expandir σ_R en función del número n de repeticiones a un nivel de confianza

del 95%. Los resultados de cada laboratorio se califican con la prueba de hipótesis que sigue:

H_0 : Si $C_L \geq CR_{0.95}$; no existen condiciones de reproducibilidad en el laboratorio \therefore No apto.

H_1 : Si $C_L < CR_{0.95}$; existen condiciones de reproducibilidad en el laboratorio \therefore Apto.

C_L corresponde al rango de resultados por cada laboratorio que se calcula con la ecuación (12).

$$C_L = \text{Valor Mayor} - \text{Valor Menor} \quad (12)$$

Se conoce que cada laboratorio realiza 2 repeticiones, por lo cual $n = 2$; por consulta en la **Tabla 1** de la norma $f(2) = 2.8$

Para evaluar $CR_{0.95}$ es necesario conocer σ_R por laboratorio para lo cual se aplica la identidad en (7) y se sustituyen valores en (2) y en (6); los resultados se muestran en la tabla 4.

Laboratorio	Media (ppm)	S_R de Horwitz (ppm)	$CR_{0.95}$ (ppm)
A	10.3	1.2	3.2
B	9.4	1.1	3.0
C	7.2	0.85	2.4

Tabla 4. Resultados de $CR_{0.95}$ por laboratorio

La evaluación del EA se muestra en la tabla 5.

Laboratorio	C_L (ppm)	H_0	Evaluación
A	2.2	Falso	Apto
B	2.6	Falso	Apto
C	3.8	Verdadero	No apto

Tabla 5. Evaluación de laboratorios

Cabe recordar que esta evaluación sólo considera la dispersión de los resultados; para el caso que se ilustra, tanto A y B muestran reproducibilidad independientemente de su desempeño en exactitud.

3.6. Uso interno

Un laboratorio requiere parámetros externos que permitan evaluar su desempeño, el *CV de Horwitz* ofrece ventajas para su uso, sin olvidar el alcance mencionado en 2.2.

3.6.1. Análisis de causas

Es importante incorporar HorRat como instrumento de análisis en problemas que involucren

reproducibilidad del laboratorio o cálculo de la incertidumbre; p.e. cuando el laboratorio obtiene retroalimentación que la incertidumbre es “grande”, esta estimación del parámetro le permite ubicar una referencia conocida.

3.6.2. Auditorías internas

Evaluar los resultados de reproducibilidad por medio de HorRat permite al auditor formarse una idea del desempeño técnico con poca inversión de tiempo. La forma simple de hacerlo es tomar los resultados de reproducibilidad realizados a un material de referencia certificado (MRC), material de referencia (MR) o muestra control de calidad (MCC); calcular CV,%; sustituirlo en (3) y aplicar los criterios de la sección 2.1.

3.6.3. Validación de métodos

Internamente un laboratorio puede desarrollar su protocolo de validación y una vez que cuente con S_R^2 evaluarlo con respecto a $\sigma_{Horwitz}^2$ por alguna de las pruebas propuestas en la sección 3.5. Cuando el protocolo de validación es interno y los cálculos se realizan de acuerdo a la NMX-CH-5725-2-IMNC es implícito que se realiza la prueba de homogeneidad de medias y de varianzas; sin embargo estas mantienen como referencia al propio sistema de medición, en este contexto es valioso conocer una varianza representativa externa al sistema que perfeccione el análisis de los datos.

3.6.4. Evaluación de la incertidumbre

La validación de la incertidumbre del laboratorio puede realizarse por medio de HorRat, para hacerlo es necesario transformar la incertidumbre expandida en un CV,% y sustituir los valores en (3); en este caso es necesario ajustar los criterios de 2.1 porque el objeto de evaluación es la expresión de la incertidumbre y su modelo matemático.

3.6.5. Aseguramiento de la calidad

Además de la aplicación sugerida para auditorías internas, es posible construir gráficos de control del HorRat para mostrar la estabilidad de S_R^2 del laboratorio, el modelo general se presenta en la **Figura 3**.

Por las características del parámetro, es necesario tener claro que cualquier valor mayor al límite superior de HorRat demanda acciones de control inmediatas.

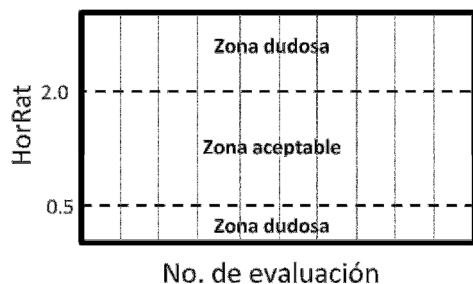


Figura 3. Gráfico de control del HorRat

3.7. Uso en la acreditación

La Política de incertidumbre de la EMA [3] reconoce que en algunos casos su estimación de forma analítica es complicada para los laboratorios de ensayo por lo que describe la posibilidad de expresarla a partir pruebas experimentales.

En algunos casos los protocolos de validación o los ensayos de aptitud no reflejan la totalidad de las variables que intervienen en el experimento de química analítica, en este caso la ecuación de Horwitz es un parámetro adecuado para estimar la incertidumbre; NATA [9] y la Comisión del Codex Alimentarius [6] han publicado guías en este sentido.

Por otra parte, la EMA ha implantado la expresión de la mejor capacidad de medición (MCM) de los laboratorios de calibración como un indicador técnico sobre su desempeño; actualmente se carece de un parámetro similar para el área de laboratorios de ensayo.

Los avances de organismos internacionales para implantar el HorRat permiten sugerir que un esquema similar sea probado en el contexto mexicano, permitiendo que los laboratorios dentro del alcance obtengan información relevante sobre su desempeño.

En la sección 2.2 se acotan los métodos que podrían ser evaluados por el HorRat independientemente de la rama de acreditación que los contenga.

3.8. Calificación del uso

Antes de aplicar la ecuación de Horwitz conviene calificar la idoneidad para su uso, se propone una lista de verificación con los campos que de la **Tabla**

6. Si una de las respuestas es “NO” la aplicación no sería justificable.

¿Es un método validado?	“SI”
¿El resultado es una concentración medida en unidades adimensionales de masa?	“SI”
¿Las mediciones se utilizan para metrología industrial?	“SI”
¿El CV de Horwitz es por lo menos 1/3 de las especificaciones del método que se va a evaluar?	“SI”
¿Los criterios de las autoridades no prohíben su uso?	“SI”
¿Se carece de estimadores S_R obtenidos en pruebas interlaboratorio?	“SI”

Tabla 6. Lista de calificación del uso de la ecuación de Horwitz

4. DISCUSIÓN

4.1. Sobre las pruebas estadísticas

Las pruebas F y HorRat establecen de forma implícita los límites inferiores y superiores para evaluar una varianza experimental con respecto a su referencia; el primero lo hace desde que el numerador corresponde a la varianza mayor y el segundo por medio de los criterios empíricos mencionados en la sección 2.1 estas pruebas evalúan la idoneidad de varianzas muy pequeñas con respecto a su referencia; por ejemplo es sospechoso observar $\sigma^2=0$ al evaluar dos o más resultados, por el orden de los factores $C=indeterminado$ para este caso.

A diferencia de los anteriores, la prueba de Ji cuadrada sólo evalúa el límite superior de la homogeneidad; lo cual puede ocultar vicios probables en el desempeño del laboratorio; para este caso $\sigma^2=0$ daría como resultado H_0 falso por el simple hecho el orden de los factores daría $C=0$.

4.2. Crítica desde la metrología científica

Este apartado tiene como origen el artículo «Limitaciones de la aplicación de la ecuación de Horwitz» de Linsinger y Josephs (2006) [10] se infiere la “crítica desde la metrología científica” dado el perfil de Linsinger como científico de materiales de referencia y Josephs como científico del BIPM. A manera de síntesis se exponen los puntos relevantes del artículo en la lista siguiente.

1. Al evaluar los valores observados contra los valores pronosticados por medio regresión lineal

se observa que la ecuación de Horwitz pierde potencia en niveles de concentración menores a 5.4 ppm

2. Se omite considerar el efecto que tienen las matrices de las muestras y la diferencias de métodos en los resultados de precisión.
3. Se omite reflejar el aumento de la precisión de los sistemas analíticos conforme pasa el tiempo.
4. Aunque la GUM da entrada a la ecuación de Horwitz bajo el supuesto "juicio del experto", la misma GUM establece que se debe conocer con detalle el mensurando y la medición; por lo tanto la aplicación no es correcta.

Como respuesta a lo anterior Thompson publica el artículo «Limitaciones de la aplicación de la ecuación de Horwitz: Una refutación» [11] sus argumentos se muestran en la lista siguiente.

1. La evaluación por regresión lineal no es adecuada para el tipo de datos que se tratan además que la variable independiente es redundante en el análisis de regresión. El intervalo que Linsinger y Josephs señalan como adecuado ya se conocía.
2. Para juzgar la aplicación es necesario considerar el conocimiento previo de su uso, por ejemplo en el sector de alimentos está plenamente validado su aplicación; por otra parte el modelo ya fue acotado para su uso en los extremos de concentración (ver **Tabla 2**).
3. La aplicación muestra el comportamiento de la "peor precisión aceptable" dado que incluye el efecto de los errores sistemáticos de los procesos; adicionalmente si un laboratorio es requerido para un desempeño mejor le es permisible hacerlo.
4. El uso como parámetro de incertidumbre está justificado para los sectores que cuentan con la validación apropiada. Es común que la industria prefiera métodos menos precisos y más económicos cuando el uso lo permite.

Thompson no pierde la oportunidad de darle énfasis a su escrito cuando señala que sólo un analista muy ingenuo sería capaz de utilizar la función de Horwitz fuera de su alcance.

6. CONCLUSIONES

Es de esperarse que el parámetro sea irrelevante para algunos laboratorios de alta exactitud sin embargo es muy posible que el mercado de laboratorios industriales lo encuentren útil por su economía de uso; en todo caso las aplicaciones deben guiarse por el sentido crítico del metrólogo.

REFERENCIAS

- [1] NMX-CH-5725-2-IMNC-2006 Exactitud (veracidad y precisión) de resultados de medición- Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y la reproducibilidad de un método de medición normalizado.
- [2] NMX-CH-13528-IMNC-2007 Métodos estadísticos para su uso en ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios.
- [3] EMA MP-CA005-01 Política de incertidumbre de mediciones; 2008.
- [4] Horwitz W; Kamps L.R. y Boyer R.W. Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents. J. Assoc. Off. Anal. Chem., Vol. 63, No. 6, 1980; pp. 1344-1354
- [5] Horwitz W; Albert R. J. The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision. Assoc. Off. Anal. Chem., Vol. 89, No. 4, 2006; pp. 1095- 1109.
- [6] Comisión del Codex Alimentarius CAC/GL 59-2206 Anteproyecto de revisión de las directrices para estimar la incertidumbre de los resultados para la determinación de residuos de plaguicidas, 2009.
- [7] NMX-CH-5725-4-IMNC-2006 Parte 4: Método básico para la determinación de la veracidad de un método de medición normalizado.
- [8] NMX-CH-5725-6-IMNC-2006 Parte 6: Utilización en la práctica de los valores de exactitud.
- [9] NATA Technical Note 33 Guidelines for estimating and reporting measurement uncertainty of chemical tests results, 2009.
- [10] Linsinger T, Josephs R Limitations of the Application of the Horwitz equation. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 25, No. 11, 2006; pp. 1125 – 1130
- [11] Thompson, M. Limitations of the Application of the Horwitz equation: A rebuttal. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 26, No. 7, 2007; pp. 659 – 661

