Temas para la Educación
revista digital para profesionales de la enseñanza
Nº 5 - Noviembre 2009 | Federación de Enseñanza de CC.OO. de Andalucía | ISSN: 1989-4023 | Dep.Leg.: GR 2786-2008

USO AVANZADO HOJA DE CALCULO EN CFGS LABORATORIO ANÁLISIS Y CONTROL DE CALIDAD

1. Introducción

Este artículo está dedicado a la aplicación de la hoja de cálculo al tratamiento de datos en el laboratorio, en concreto a los contrastes de significación. Veremos las diferentes técnicas que existen para comprobar si las diferencias entre 2 resultados son significativas o si, por el contrario, se pueden justificar sólo por variaciones aleatorias.

2. Comparación de una media experimental con un valor conocido

La resolución de este tipo de problemas suele hacerse calculando el estadístico t según la expresión siguiente (t_{exp}) y compararlo con el valor t crítico (t_{crit}). Si $t_{exp}<t_{crit}$ no hay evidencia de error sistemático:

$$t = \left(\overline{x} - \mu\right)\sqrt{n}\Big/s$$

Donde $\overline{x}$ es la media de la serie de datos, μ es el valor verdadero, n es el numero de datos y s la desviación estándar de la serie de datos.

Ejemplo 1. En la validación de un nuevo método para determinar cianuros en agua, se obtuvieron los siguientes resultados sobre patrones de 60 ng/mL de cianuro. ¿Hay alguna evidencia de error sistemático al 95%?:

60,4	60,7	59,1	59	61,1

Calculamos primero la media, la desviación estándar y el n número de datos en las celdas B2, B3 y B4. Luego el valor de t experimental (t_{exp}) según la formula de arriba, esto es, en B6 ponemos =(B3-60)*RAIZ(B2)/B4. Sale t_{exp}=0,140. Luego calculamos el t_{crit} para el 95% y 4 grados de libertad en B7: =DISTR.T.INV(0,05;4), lo que nos da 2,776.Para comparar estos dos valores hacemos uso de la función lógica SI. Esta función requiere de 3 argumentos: 1º: prueba lógica, 2º: valor si prueba es verdadera, 3º: valor si prueba es falsa. Así, en B8 introducimos =SI(B6<B7;"NO ERROR SISTEMÁTICO";"ERROR SISTEMATICO").

	A	B	C	D	E	F	G
1	60,4	60,7	59,1	59	61,1		
2	n =	5					
3	$\bar{x}$ =	60,06					
4	s =	0,956					
5							
6	t_{exp} =	0,140					
7	t_{crit} =	2,776					
8		NO ERROR SISTEMATICO					
9							
10	Probabilidad		89,51%				
11							

También es posible calcular la probabilidad de que $|t| > 0,140$, y no hacer uso de t_{crit}. Así, la función DISTR.T nos ofrece esta posibilidad. Dicha función tiene 3 argumentos: 1º: valor de t_{exp}; 2º: grados de libertad; 3º: colas. Así, si para el ejemplo anterior ponemos =DISTR.T(B6;B2-1;2) nos sale que la probabilidad de que $|t| > 0,140$ es de un 89,51%, muy superior al 5%, por lo que la diferencia no es significativa a este nivel y puede decirse que no hay error sistemático.

3. Comparación de dos medias experimentales

En este caso tenemos dos medias muestrales $\bar{x}_1$ y $\bar{x}_2$ y suponemos que las dos muestras tienen desviaciones estándar que no son significativamente diferentes.
Para decidir si dos medias muestrales $\bar{x}_1$ y $\bar{x}_2$ difieren significativamente se calcula el estadístico

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \qquad s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

Ejemplo 2. Para comparar dos métodos para la determinación de plomo en muestras de aguas residuales se obtuvieron los siguientes resultados:

Metodo 1	1,45	1,51	1,46	1,50	1,49	1,47
Metodo 2	2,31	2,35	2,30	2,36	2,32	2,34

¿Difieren significativamente las medias de ambos métodos?

La resolución clásica de este tipo de problemas implicaba el calculo de las medias y desviaciones estándar de cada muestra, y a partir de aquí el calculo del estadístico t según la formula anterior y por ultimo comprobar si es o no mayor que el t crítico.

Pero con una hoja de cálculo disponemos de una función que nos ahorra hacer todo esto: PRUEBA.T. Esta función consta de 4 argumentos: 1º serie de datos de muestra 1; 2º serie de datos de muestra 2; 3º especificación de 1 ó 2 colas (1: una cola; 2: dos colas); 4º tipo de prueba t (1: datos emparejados, 2: dos muestras de igual varianza (homocedásticas), 3: dos muestras de distinta varianza.

Así, escribiendo en la celda B5 =PRUEBA.T(B2:G2;B3:G3;2;2) nos sale 2,8E-14. Esta es la probabilidad de que la diferencia entre las medias se deba al azar, por lo que se puede decir que en este ejemplo las medias difieren significativamente.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1								$\bar{x}$	s		
2	Metodo 1	1,45	1,51	1,46	1,5	1,49	1,47	1,48	0,02		
3	Metodo 2	2,31	2,35	2,3	2,36	2,32	2,34	2,33	0,02		
4											
5	PRUEBA t	2,80E-14									
6											
7											

Se ha incluido también la media y la desviación estándar, para comprobar que las dos muestras tienen la misma varianza.

Ejemplo 3. Para la determinación de metales pesados en alimentos envasados las muestras fueron tratadas con acido durante dos tiempos distintos para evaluar si este tiempo de tratamiento varia significativamente el resultado del análisis.

Tiempo (‘)	Metales pesados (mg/kg)					
30	85	87	89	86	86	89
75	87	85	88	89	89	89

Si realizamos lo mismo que antes se obtiene lo siguiente:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2	Tiempo (‘)	Metales pesados (mg/kg)						$\bar{x}$	s		
3	30	85	87	89	86	86	89	87	1,67		
4	75	87	85	88	89	89	89	87,83	1,6		
5											
6	PRUEBA t	39,89%									
7											
8											

Ahora la probabilidad de que la diferencia entre las medias se deba al azar es de un 39,89%, que es bastante superior al 5%, por lo que se puede decir que en este ejemplo las medias no difieren significativamente y el tiempo de tratamiento con acido no tiene influencia en la cantidad de metales determinada. Habría que escribir en B6: =PRUEBA.T(B3:G3;B4:G4;2;2).

Cuando sea poco probable que las desviaciones estándar de las muestras sean iguales, habría que introducir una modificación en el procedimiento de cálculo que seria la siguiente:

$$t = \frac{\left(\bar{x}_1 - \bar{x}_2\right)}{s\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \qquad g.l. = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2\left(n_1 - 1\right)} + \frac{s_2^4}{n_2^2\left(n_2 - 1\right)}\right)}$$

Pero de nuevo, la hoja de cálculo permite agilizar todo esto con la función PRUEBA.T, solo que ahora deberemos especificarle que las dos muestras no tienen la misma varianza.

Ejemplo 4. Se quiere comprobar que el recuento de linfocitos en dos individuos, uno sano y otro con patología cardiaca, es significativamente diferente en ambos individuos. Los resultados fueron los siguientes:

1,84	1,92	1,94	1,92	1,85	1,91	Sano
2,81	4,06	3,62	3,27	3,27	3,76	Patología cardiaca

Si escribimos en B5 =PRUEBA.T(A2:F2;A3:F3;2;3), obtenemos que la probabilidad de que la diferencia entre las medias se deba al azar es de solo un 0,03%, bastante inferior al 5%. Por tanto, se puede afirmar que las medias difieren significativamente en este caso.

Nótese como ahora el último de los argumentos asociados a la función PRUEBA.T es 3 en lugar de 2 como en los ejemplos anteriores. Esto se debe a que en este caso las desviaciones estándar son muy distintas.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1								$\bar{x}$	s	
2	1,84	1,92	1,94	1,92	1,85	1,91	Sano	1,90	0,041	
3	2,81	4,06	3,62	3,27	3,27	3,76	Patología cardiaca	3,47	0,440	
4										
5	PRUEBA t	0,03%								
6										
7										

4. Contraste t para datos emparejados

A veces se comparan resultados de análisis de muestras que contienen cantidades distintas de analito. En este caso, el contraste para comparar dos medias no es apropiado porque no permite separar la variación debida al método de la variación debida a cada muestra. Según el procedimiento clásico habría que hacerlo siguiendo un protocolo distinto al caso anterior:

$$t = \bar{d}\sqrt{n}\Big/s_d$$

Donde $\bar{d}$ y s_d son la media y la desviación estándar de d, la diferencia entre los valores que forman cada par. El número de grados de libertad es n-1.

Ejemplo 5. Comprobar si existe diferencia significativa entre los resultados siguientes, correspondientes a la determinación de ácido acetilsalicílico en comprimidos por dos métodos diferentes:

Lote	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Metodo1	84,63	84,38	84,08	84,41	83,82	83,55	83,92	83,69	84,06	84,03
Metodo2	83,15	83,72	83,84	84,20	83,92	84,16	84,02	83,60	84,13	84,24

Según el procedimiento clásico se construiría otra fila con la diferencia d:

1,48	0,66	0,24	0,21	-0,1	-0,61	-0,1	0,09	-0,07	-0,21

Cuya media es 0,16 y cuya s_d es 0,57. Si nos vamos a la ecuación anterior, t = 0,88. El valor critico para t_{10-1} es 2,26 (95%), por lo que $t_{exp}<t_{crit}$ y los resultados no difieren significativamente.

Pero con la función PRUEBA.T todo esto se simplifica. Si introducimos en B5 =PRUEBA.T(B2:K2;B3:K3;2;1) nos sale que la probabilidad de que la diferencia entre las medias se deba al azar es de un 40,07%, bastante superior al 5%, por lo que puede decirse que no existe diferencia significativa entre las medias. Nótese como ahora el 4º argumento de la función PRUEBA.T es un 1, para especificar que se trata de datos emparejados.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	Lote	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{x}$	s	
2	Metodo1	84,63	84,38	84,08	84,41	83,82	83,55	83,92	83,69	84,06	84,03	84,06	0,34	
3	Metodo2	83,15	83,72	83,84	84,2	83,92	84,16	84,02	83,6	84,13	84,24	83,9	0,34	
4	d	1,48	0,66	0,24	0,21	-0,1	-0,61	-0,1	0,09	-0,07	-0,21	0,16	0,57	
5														
6	PRUEBA t	40,07%												

5. Contrastes de una y dos colas

Los ejemplos que se han realizado hasta ahora se refieren al contraste de la diferencia entre dos medias en cualquier dirección. Esto es así cuando el analista no tiene una información adicional previa, por lo que el contraste utilizado debe cubrir cualquier posibilidad. Esto es lo que se llama contraste de dos colas. Por eso el 3º de los argumentos de la función TTEST ha sido un 2. Pero, a veces, puede que sea adecuado un contraste diferente. Si, por ejemplo, queremos contrastar como afecta a la velocidad de una reacción la adición de un catalizador, el único efecto interesante es el aumento de velocidad. Este tipo de contraste se llama de una cola. Los valores del estadístico t asociado a un contraste de 1 cola son distintos a los de 2 colas.

Ejemplo 6. Se sospecha que en un análisis gravimétrico ha ocurrido coprecipitación y han precipitado otras especies junto al analito, por lo que se sospecha la presencia de error sistemático positivo (es decir, sesgo positivo). Para comprobarlo se usa un patrón que contiene exactamente 250 mg del analito y se repite el análisis 6 veces. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

250,6	251,8	248,7	255,1	253,4	254,1

Comprobar la existencia de sesgo positivo.

Si hacemos uso de la función DISTR.T podemos estimar la probabilidad de que la diferencia entre los resultados obtenidos y el valor verdadero sea debida a error aleatorio (no sistemático).

Así, si en B6 escribimos =DISTR.T(G2-B3;B4-1;1) obtenemos una probabilidad de un 3,56% de que este error pueda ser aleatorio, realmente inferior a un 5%, por lo que puede decirse que existe sesgo positivo y la sospecha era cierta.

Nótese como ahora el 3º argumento de la función es un 1, para indicar que se esta realizando un contraste de 1 cola, ya que se sospecha que todos los resultados van a ir en la misma dirección (por encima del valor verdadero en este caso).

Si se hubiese realizado un contraste de 2 colas el resultado obtenido habría sido de un 7,12% (superior a un 5%), lo que nos hubiese inducido a error en su interpretación, ya que no se podría haber concluido la presencia de error sistemático. Así, la decisión de realizar contraste de 1 ó 2 colas depende del grado de conocimiento previo. En general se suelen emplear mas contrastes de 2 colas que de 1 cola. Nótese también que la probabilidad para el contraste de 2 colas es justo el doble que la de 1 cola.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1							$\bar{x}$	s	
2	250,6	251,8	248,7	255,1	253,4	254,1	252,28	2,38	
3	valor verd.	250							
4	n =	6							
5	t_{exp} =	2,35							
6	Probabil.	3,56%							
7									
8									

6. El contraste F para comparación de desviaciones estándar

Hasta ahora, los contrastes se han realizado para comparar medias y por tanto, para detectar errores sistemáticos. Otras veces también es necesario comparar las desviaciones estándar, esto es, los errores aleatorios de los datos. Este contraste puede ser de 2 tipos: comprobar si el método A es mas preciso que el método B (contraste de 1 cola) o comprobar si los métodos A y B difieren en su precisión (contraste de 2 colas).

Esto se realiza mediante el contraste F, que es la relación entre las dos varianzas muestrales

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

Donde $s_1 > s_2$ y F>1, y el numero de grados de libertad son n_1-1 y n_2-1.

Ejemplo 7. Se compararon dos métodos para medir la DQO en muestras de aguas residuales industriales. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Metodo1	72,1	71,9	72,2	71,8	72,5	71,5	72,3	71,7
Metodo2	74	70	73,5	70,5	73	71	68	76

¿Es la precisión del método 1 significativamente mayor que la del método 2?

La media de ambos métodos es 72, mientras que las varianzas son $s_1^2=0,33^2$ y $s_2^2=2,58^2$. Así, $F_{exp} = 2,58^2/0,33^2 = 59,615$. En B5 ponemos = =K3/K2.

Se debe usar contraste de una cola, ya que sólo queremos comprobar si el método 2 es más preciso que el método 1.

Con la función DISTR.F.FINV podemos obtener el valor crítico del parámetro stadístico F para un 5% de significación y 8-1=7 grados de libertad para cada muestra. Así, en B7 escribimos =DISTR.F.INV(5%;7;7) y nos devuelve el F_{crit} = 3,787. Como $F_{exp}>F_{crit}$ puede afirmarse que la varianza del método 2 es significativamente mayor que la del método 1, es decir, el método 1 es más preciso que el método 2.

También puede calcularse la probabilidad de que la diferencia entre la precisión de ambos métodos no sea estadísticamente significativa con la función DISTR.F. Así, en B6 escribimos =DISTR.F(B5;7;7) y obtenemos 1,04E-5, ciertamente inferior al 5%, por lo que podemos decir que las precisiones difieren significativamente.

Podemos también calcular esta probabilidad directamente con la función PRUEBA.F. Así, en B9 escribimos =PRUEBA.F(A2:H2;A3:H3) y directamente nos proporciona la probabilidad de que la diferencia entre la precisión de ambos métodos no sea estadísticamente significativa, pero en este caso esta función solo permite la prueba de 2 colas. Por eso sale 2,08E-5, justo el doble que lo que nos salio antes (1,04E-5). No obstante puede obtenerse esta probabilidad para la prueba de 1 cola dividiendo la obtenida para 2 colas entre 2. Esto es lo que se ha hecho en la celda B10.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1									$\bar{x}$	s	
2	72,1	71,9	72,2	71,8	72,5	71,5	72,3	71,7	72	0,33	
3	74,0	70,0	73,5	70,5	73,0	71,0	68,0	76,0	72	2,58	
4											
5	F_{exp} =	59,615									
6	Probab =	1,04E-05									
7	F_{crit} =	3,787									
8											
9	PRUEBA F	2,08E-05	2 COLAS								
10		1,04E-05	1 COLA								
11											
12											