

Precisión y Exactitud de los Métodos de Análisis

La **exactitud** está relacionada con el concepto de “hacer lo correcto” o “establecer el valor verdadero”. Si un proceso de medición produce el resultado correcto, este proceso es exacto, y el valor medido es también exacto.

Estrictamente hablando, sólo un proceso de conteo puede ser exacto. Un valor medido es una estimación y puede estar “suficientemente cercano” al valor verdadero como para ser considerado “sin error”. También, el proceso que lo produjo puede ser considerado con un alto grado de exactitud.

Cuando se realizan mediciones consecutivas, éstas pueden diferir una de otra, y el valor promedio del conjunto será diferente, pero en menor grado, con respecto a cada valor individual. La dispersión de los valores es una medida de la **precisión**; a menor dispersión, mayor es la precisión. En un proceso estable de medición, un gran número de valores individuales tenderá a converger hacia un límite promedio, el cual puede o no ser el valor correcto o verdadero. Si no lo es, se dice que el proceso está **sesgado**.

Exactitud

La exactitud es el grado de concordancia de un valor medido con el valor verdadero o esperado del parámetro en cuestión.

Sesgo o Desviación (Bias)

El sesgo es un error sistemático inherente al método o causado por algún elemento o idiosincrasia del sistema de medición. Los efectos de la temperatura y las ineficiencias de extracción son ejemplos del primer tipo. Contaminación, pérdidas mecánicas y errores de calibración son ejemplos del segundo tipo. El sesgo puede ser positivo o negativo y pueden coexistir distintos tipos de sesgos, de manera que la desviación neta es la que puede ser evaluada, excepto bajo condiciones especiales.

Precisión

La precisión es el grado de concordancia mutua de mediciones independientes como resultado de la aplicación repetida del proceso bajo condiciones específicas. Cuando se refiere a pruebas de análisis, la precisión es definida en términos de la **repetibilidad y la reproducibilidad**.

Repetibilidad

La repetibilidad es definida como la precisión de un método de análisis expresado en términos de la concordancia alcanzable entre mediciones realizadas por un solo operador usando el mismo aparato y la misma técnica. También es definida como la desviación estándar de los resultados obtenidos por el mismo operador usando el mismo instrumento en mediciones sucesivas de una misma variable en una misma muestra. Las **Condiciones de Repetibilidad** son las condiciones bajo las cuales se obtienen los resultados del test. Esto es, el **mismo método** de análisis en el **mismo laboratorio** por el **mismo operador** con el **mismo equipo** en el período de tiempo más corto posible usando unidades o especímenes de prueba tomados al azar desde una **cantidad única de material que es lo más homogénea posible**.

Límite de Repetibilidad (r): es el valor bajo el cual la diferencia absoluta entre dos resultados individuales, obtenidos bajo condiciones de repetibilidad, puede esperarse que ocurra con una probabilidad de aproximadamente 0,95 (95 %) o 19 veces en 20.

Reproducibilidad

La reproducibilidad se define como la precisión de un método de análisis expresada en términos de la concordancia esperada entre mediciones realizadas en diferentes laboratorios usando equipos similares y el mismo procedimiento o método de análisis. También es definida como la desviación estándar de los resultados obtenidos por diferentes operadores usando los mismos o

diferentes instrumentos en distintos laboratorios sobre la misma muestra. Las **Condiciones de Reproducibilidad** son las condiciones bajo las cuales se obtienen los resultados de análisis. Esto es, con el mismo método de análisis en idéntico material de prueba y en distintos laboratorios.

Límite de Reproducibilidad (R): es el valor bajo el cual la diferencia absoluta entre dos resultados individuales, obtenidos bajo condiciones de reproducibilidad, puede esperarse que ocurra con una probabilidad de aproximadamente 0,95 (95 %) o 19 veces en 20.

Márgenes

Un margen es la magnitud del límite de precisión (usualmente la reproducibilidad) que un proveedor o fabricante está dispuesto a entregar para asegurar que las especificaciones se mantengan. Actualmente el comercio es más global que en el pasado. Como resultado, los mercados están más abiertos pero los márgenes técnicos en las transacciones comerciales son mucho más estrechos. El cómo las diferentes compañías enfrentan este tema depende de sus filosofías comerciales y de lo que ellos consideran crítico para su reputación en los negocios. Para aquellos que creen en mantener una reputación por cumplir siempre con las especificaciones de venta, sus márgenes serán cercanos al límite de precisión. Para aquellas compañías que creen que el precio más bajo siempre es preferible en el largo plazo, sus márgenes técnicos serán un pequeño porcentaje de los límites de precisión que ellos puedan justificar financieramente. No hay nada malo en cada uno de estos conceptos. Una compañía escoge uno u otro, o a veces algo intermedio, dependiendo de cómo ellos manejen su negocio.

Si la precisión de un método de análisis no es tomada en consideración y la calidad del producto o las mezclas son planificadas cerca o justo en el límite de sus especificaciones, se puede esperar, en teoría, que el producto final, o el producto recibido en destino, esté dentro de especificaciones un 50 % de las veces, en un período de tiempo determinado. Esta situación es

lo que se ha denominado “**border line**”, que es cuando un producto se vende en el límite de su especificación, pero el límite de reproducibilidad del método de análisis es tal que, cuando es analizado en otro laboratorio el resultado puede estar fuera de especificación.

Lo anterior se puede visualizar en el siguiente ejemplo:

Una carga de LPG fue embarcada dentro de especificaciones en el puerto de origen. El contenido de azufre volátil resultó ser 18 ppm en peso y el máximo permitido por la especificación de venta era 20 ppm (Método ASTM D 3246). En el puerto de descarga se usó el mismo método y se tomó una muestra del mismo producto. El resultado del análisis fue de 22 ppm, lo que indicó que el producto se encontraba fuera de especificación y, consecuentemente, fue rechazado por el receptor (o, en el mejor de los casos, castigado el precio de venta). Sin embargo, la reproducibilidad del método de análisis es +/- 5 ppm. Esto significa que al comparar los resultados de los dos laboratorios, el receptor debería considerar, y aplicar, el rango de tolerancia (imprecisión) de este método, antes de tomar una decisión. En este caso, también podría ser que el producto no está fuera de especificaciones, pero los resultados están en el “border line”.

Sólo si ambas partes tienen suficiente conocimiento sobre la precisión del método (reproducibilidad) y están de acuerdo con la aplicación de los principios y conceptos técnicos involucrados, la situación o disputa podría resolverse con facilidad. Sin embargo, desde el punto de vista estrictamente comercial, la situación planteada puede implicar bastantes problemas financieros y pérdida de tiempo considerable.

Si se considera el límite completo de reproducibilidad como margen para un parámetro de calidad o para una mezcla de componentes, entonces (en teoría) el producto terminado o el producto recibido en destino debería encontrarse dentro de especificaciones en el 95 % de las veces (19 veces en 20). En el actual ambiente comercial, la balanza se inclina más hacia esta última filosofía más que a la anterior. Esto mantiene la presión en la búsqueda de los medios para reducir los límites de precisión y, de este modo, estrechar los márgenes comerciales del mercado. Esto no está limitado a la repetibilidad y reproducibilidad de los métodos de análisis. ¿Qué tan eficiente es el muestreo? ¿Qué tan fiable es el elemento cuantitativo? Los métodos de muestreo y de determinación de cantidades a granel no cuentan con niveles de precisión establecidos, tales como repetibilidad y reproducibilidad. Sin embargo, ellos tienden a tener ciertos reconocidos niveles de aceptabilidad, aún cuando dichos niveles sean no oficiales y variables.

Interpretación de Resultados

El problema radica entonces en cómo proteger los intereses de un proveedor, o de un receptor de una carga. Los siguientes estándares describen los medios de lograr este objetivo:

- ASTM D 3244. Standard Practice for Utilization of Test Data to Determine Conformance with Specifications.
- Apéndice E del IP Standard Methods for Analysis Testing (BS2000).

En particular, estas publicaciones muestran que un producto suministrado exactamente en el límite de su especificación en el puerto de carga, tiene un 50% de probabilidades de estar dentro de especificación en el puerto de descarga.

La Norma ASTM D 3244 entrega pautas adicionales sobre cómo seleccionar los requerimientos en el puerto de carga para incrementar las probabilidades de aceptación en el puerto de descarga.

Conclusión

La precisión de los métodos analíticos es muy importante, especialmente cuando los resultados que se informan en un puerto de carga están muy cercanos al límite de la especificación requerida en el puerto de descarga.

Es parte de la naturaleza de los procesos de medición y análisis el que los resultados difieran. La variación absoluta posible depende de cada método en particular. Esto significa que ciertos métodos de análisis tendrán una mejor precisión que otros. Dicho de otra forma, ciertos métodos poseen una variabilidad menor que otros.

Los parámetros de precisión, **Repetibilidad** para un único laboratorio y **Reproducibilidad** para diferentes laboratorios, son generados a partir de un extensivo proceso de pruebas y análisis estadístico de los resultados obtenidos por muchos laboratorios participantes al momento del desarrollo de cada método analítico (Round Robin).

El conocimiento de estos parámetros puede ayudar considerablemente a prevenir y resolver problemas comerciales y técnicos relacionados con la calidad y especificaciones de un producto que se transfiere desde un lugar a otro.