

INCERTIDUMBRE Y PRECISIÓN

Alicia Maroto, Ricard Boqué, Jordi Riu, F. Xavier Rius

Departamento de Química Analítica y Química Orgánica

Instituto de Estudios Avanzados

Universitat Rovira i Virgili.

Pl. Imperial Tàrraco, 1. 43005-Tarragona. España

La incertidumbre es, junto con la trazabilidad, uno de los conceptos metroológicos fundamentales. Por otra parte, incertidumbre y precisión de un resultado analítico son términos muy relacionados. Quizás aquellos que nos dedicamos al análisis químico estamos acostumbrados a asociar el término precisión a un determinado múltiplo de la desviación típica o a un intervalo de confianza resultante de repetir el análisis de la muestra problema. El término incertidumbre quiere ser más globalizador, en el sentido de considerar todas las fuentes posibles de error que intervienen en el resultado final.

Pero la diferencia más importante se encuentra en el hecho que el concepto de incertidumbre está íntimamente ligado con el concepto de trazabilidad, no así el de precisión. Ya mencionamos en esta misma serie de artículos de divulgación [Riu, 2000], que la trazabilidad de un resultado analítico no se podría establecer sin considerar la incertidumbre asociada a dicho resultado.

¿Qué es la incertidumbre? ¿Qué relación tiene con la precisión? ¿Cómo se determina? ¿Es necesario determinar siempre la incertidumbre de los resultados? ¿Debe buscarse siempre la mínima incertidumbre posible? Estas y otras cuestiones se plantean en este primer artículo dedicado a la incertidumbre y la precisión. En posteriores contribuciones se desarrollarán las diferentes estrategias existentes para el cálculo de la incertidumbre, sus ventajas e inconvenientes, las distintas medidas indicativas de la precisión y la relación existente entre ellas.

El concepto de incertidumbre

La guía ISO 3534-1 [ISO 1993], define incertidumbre como “una estimación unida al resultado de un ensayo que caracteriza el intervalo de valores dentro de los cuales se afirma que está el valor verdadero”. Esta definición tiene poca

aplicación práctica ya que el “valor verdadero” no puede conocerse. Esto ha hecho que el Vocabulario de Metrología Internacional, VIM [BIPM, 1993], evite el término “valor verdadero” en su nueva definición y defina la incertidumbre como “un parámetro, asociado al resultado de una medida, que caracteriza el intervalo de valores que puede ser razonablemente atribuidos al mensurando”. En esta definición el mensurando indica: “la propiedad sujeta a medida” [BIPM 1993]. El contenido de zinc en un acero o el índice de octano en gasolina son dos ejemplos de mensurandos en análisis químicos.

El concepto de incertidumbre refleja, pues, duda acerca de la veracidad del resultado obtenido una vez que se han evaluado todas las posibles fuentes de error y que se han aplicado las correcciones oportunas. Por tanto, la incertidumbre nos da una idea de la calidad del resultado ya que nos muestra un intervalo alrededor del valor estimado dentro del cual se encuentra el valor considerado verdadero.

Necesidad de asegurar la incertidumbre de los resultados

Hoy en día, los laboratorios deben demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para la finalidad o propósito perseguidos [UNE-EN ISO/IEC 2000], ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que estos resultados proporcionan. La fiabilidad de los resultados se demuestra verificando la trazabilidad del método analítico [Riu, 2000] y comprobándola periódicamente mediante la utilización de, por ejemplo, gráficos de control. Sin embargo, además de verificar la trazabilidad, es necesario suministrar un parámetro que proporcione una idea del grado de confianza de los resultados, es decir, que refleje lo que puede alejarse el resultado analítico del valor considerado verdadero. Por tanto, los analistas deben proporcionar resultados trazables y con una incertidumbre asociada.

Ahora bien, ¿por qué es tan importante proporcionar la incertidumbre de los resultados? Hay varias razones que justifican este hecho. Por ejemplo, ¿qué pasaría si pidiéramos a dos laboratorios que analizaran el mercurio en un agua residual? ¿Obtendrían el mismo resultado? Podemos afirmar que, muy probablemente, no obtendrían el mismo resultado. ¿Podríamos decir que ambos laboratorios no proporcionan los mismos resultados? La incertidumbre permite solucionar este problema. Es decir, **nos permite comparar resultados** obtenidos por varios laboratorios o obtenidos con diferentes metodologías analíticas. Sin duda, si el laboratorio A proporciona un resultado de 14 ppb de

mercurio y el laboratorio B de 15 ppb, no podremos decir si proporcionan o no resultados comparables. Por otro lado, si el laboratorio A da un resultado de 14 ± 1 ppb y el laboratorio B de 15.0 ± 0.5 ppb, ya podemos afirmar que ambos resultados son comparables.

Hemos comentado anteriormente que la incertidumbre refleja la calidad de un resultado. Pero, ¿un laboratorio puede dejar de considerar algún componente importante de la incertidumbre? Aparentemente, sus resultados mejorarían al poseer una incertidumbre menor. Sin embargo, un laboratorio no debería actuar así ya que podría dar lugar a discrepancias entre sus resultados y los obtenidos por otros laboratorios.

Incertidumbre y otros conceptos relacionados

A continuación estudiaremos cuáles son las similitudes y diferencias entre la incertidumbre y otros conceptos relacionados como la exactitud, la trazabilidad, la precisión, el error y la tolerancia.

Incertidumbre, exactitud y trazabilidad

La guía ISO 3534-1 [ISO 1993], define exactitud como “la proximidad en la concordancia entre un resultado y el valor de referencia aceptado“. Como se ha mencionado anteriormente en esta misma serie de artículos de divulgación [Riu, 2000], el término exactitud implica una combinación de componentes aleatorios y un error sistemático o sesgo. Por tanto, la exactitud se expresa como suma de dos términos: la precisión (que como veremos a continuación tiene en cuenta la variabilidad de los resultados) y la veracidad (es decir, que los resultados no tengan un error sistemático). En la práctica, la veracidad de los resultados se comprueba utilizando referencias adecuadas: materiales de referencia certificados (CRM), métodos de referencia, etc. Es aquí donde se une el concepto de veracidad con el de trazabilidad [Riu, 2000] y, por tanto, el de exactitud con el de trazabilidad.

Ahora bien, ¿qué relación hay entre incertidumbre y trazabilidad? Por un lado, la trazabilidad no puede establecerse si no se conoce la incertidumbre asociada a cada uno de los pasos de la cadena ininterrumpida de comparaciones [Riu, 2000]. Asimismo, tampoco tiene sentido calcular la incertidumbre si previamente no hemos verificado la trazabilidad del método analítico. Esto es debido a que, si no hemos verificado la trazabilidad del

método, no podemos asegurar que se hayan corregido o tenido en cuenta todos los posibles errores sistemáticos del método y, por tanto, es imposible asegurar que el intervalo de valores $\text{Resultado} \pm \text{Incertidumbre}$ contenga al valor considerado verdadero. Por tanto, podemos ver que incertidumbre y trazabilidad son conceptos muy relacionados entre sí.

Incertidumbre y precisión

La norma ISO 3354 [ISO 1993] define la precisión como “el grado de concordancia entre ensayos independientes obtenidos bajo unas condiciones estipuladas”. Estas condiciones dependen de los factores que se varíen entre cada uno de los ensayos. Por ejemplo, algunos de los factores que se pueden variar son: el laboratorio, el analista, el equipo, la calibración del equipo, los reactivos y el día en que se hace el ensayo.

Las dos medidas de precisión extremas son la reproducibilidad (que proporciona la mayor variabilidad ya que los ensayos se obtienen por diferentes laboratorios) y la repetibilidad (que proporciona la menor variabilidad ya que los ensayos se obtienen en intervalos cortos de tiempo sin variar ningún factor). Pero, ¿qué tipo de precisión se obtiene cuando **un laboratorio** obtiene los ensayos variando todos los factores que puedan afectar a un resultado? En este caso, se obtiene la “precisión intermedia” [ISO 1994] ya que (como su propio nombre indica) se obtiene en unas condiciones que están entre medio de las condiciones de repetibilidad y de reproducibilidad. La precisión intermedia es, por tanto, un parámetro muy importante ya que nos da una idea de la variabilidad que pueden tener los resultados dentro de un laboratorio. Ahora bien, ¿qué diferencias hay entre la precisión intermedia y la incertidumbre?

Es fácil pensar que la precisión intermedia y la incertidumbre estén relacionadas entre sí ya que la incertidumbre debe considerar todas las fuentes de variabilidad que afecten a los resultados. Por tanto, podemos afirmar que la precisión intermedia es un componente muy importante de la incertidumbre. Sin embargo, la incertidumbre siempre es mayor que la precisión intermedia ya que la incertidumbre también debe incluir como mínimo un término asociado a verificar que el método analítico no tiene un error sistemático, es decir, asociado a la verificación de la trazabilidad. Además, también puede ser necesario incluir en la incertidumbre otros términos asociados, por ejemplo, a la heterogeneidad de la muestra o a tratamientos previos realizados sobre ésta.

Ya hemos mencionado la relación entre los conceptos de trazabilidad e incertidumbre. Es aquí, donde vemos la diferencia más importante entre precisión e incertidumbre: la trazabilidad está muy relacionada con la incertidumbre mientras que no lo está con la precisión. Es decir, la precisión de un método puede calcularse sin verificar la trazabilidad. Sin embargo, no tiene sentido calcular la incertidumbre si previamente no hemos verificado la trazabilidad del método.

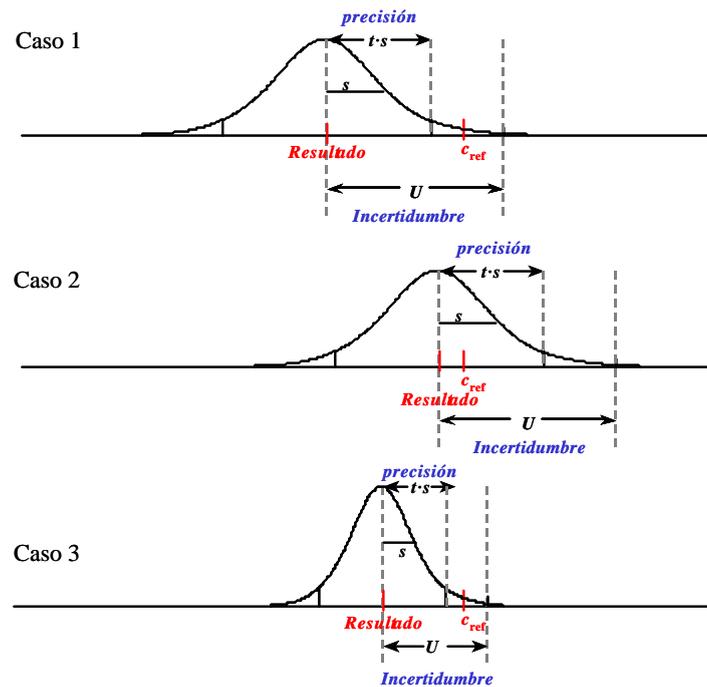


Figura 1. Diferencias entre precisión e incertidumbre.

La Figura 1 nos muestra las diferencias entre precisión e incertidumbre. En ella se muestran los resultados de analizar un material de referencia certificado (CRM) con un valor de referencia c_{ref} . En los casos 1 y 2, el CRM se ha analizado con el mismo método analítico (dos ensayos independientes con el mismo método) mientras que en el caso 3 se ha utilizado otro método más preciso para analizar el CRM. En todos los casos vemos que la incertidumbre es mayor que el intervalo de confianza asociado a la precisión. Además, también se observa que el intervalo asociado a la incertidumbre contiene siempre al valor de referencia mientras que el intervalo asociado a la precisión sólo lo contiene en uno de los casos. Esto es debido a que la precisión no considera el término asociado a la verificación de la trazabilidad mientras que la incertidumbre sí que lo considera. Por último, el caso 3 muestra que,

normalmente, cuanto más preciso es el método, menor es la incertidumbre de los resultados.

Error e incertidumbre

El Vocabulario de Metrología Internacional (VIM) [BIPM, 1993] define el error como “la diferencia entre el resultado obtenido y el valor verdadero del mensurando”. La incertidumbre y el error están relacionados entre sí ya que la incertidumbre debe considerar todas las posibles fuentes de error del proceso de medida. De todas formas, hay importantes diferencias entre ambos conceptos. Por ejemplo, puede darse el caso de que un resultado tenga un error despreciable ya que, por casualidad, este resultado puede estar muy próximo al valor considerado verdadero. Ahora bien, la incertidumbre de este resultado puede ser muy elevada simplemente porque el analista está inseguro del resultado que ha obtenido debido al gran número de fuentes de error que puede tener el método analítico.

Por otro lado, el error cometido al analizar varias veces una muestra con un método analítico no es siempre el mismo ya que los errores aleatorios hacen que el error cometido en cada uno de los análisis sea diferente. Sin embargo, la incertidumbre de todos los resultados obtenidos al analizar esa muestra es siempre la misma ya que se utiliza el mismo método analítico. Por tanto, si la incertidumbre se ha calculado para un método analítico y un tipo de muestra determinado, todas las muestras de ese tipo que se analicen con ese método tendrán la misma incertidumbre pero no tienen por qué tener el mismo error asociado.

Las diferencias entre error e incertidumbre se muestran en la Figura 1. Vemos que el error cometido en el caso 1 es mucho mayor que el cometido en el caso 2 pero que la incertidumbre asociada a analizar el CRM en ambos casos es la misma porque hemos utilizado el mismo método analítico.

Incertidumbre y tolerancia

La incertidumbre juega un papel muy importante a la hora de afirmar si un producto cumple o no con unas determinadas especificaciones. Para ello, debe comprobarse si el resultado analítico está dentro o no de una “tolerancia” o intervalo de valores definido en las especificaciones. La Figura 2 muestra cuatro situaciones que pueden ocurrir cuando se quiere comprobar si el resultado (estimación + incertidumbre asociada) está dentro o no de la tolerancia.

Incertidumbre y tolerancia

→ ¿El producto cumple con las especificaciones?

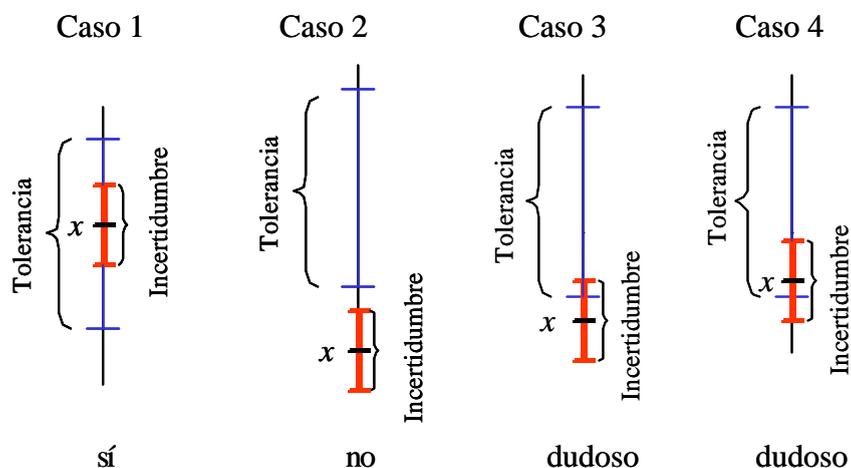


Figura 2. Relación de la incertidumbre con la tolerancia.

En el caso 1 el producto es válido ya que tanto la estimación del valor como su incertidumbre están dentro de la tolerancia. En el caso 2 el producto es claramente no válido porque ni la estimación ni su incertidumbre están dentro de la tolerancia. Pero, ¿qué podemos afirmar en el tercer caso? La estimación del valor está fuera de la tolerancia pero hay una parte de la incertidumbre que está dentro de la tolerancia. Por tanto, el resultado es dudoso. En el caso 4 el resultado también sería dudoso ya que aunque la estimación está dentro de la tolerancia, hay parte de la incertidumbre que cae fuera de la tolerancia. Normalmente, en estos dos últimos casos se rechazaría el producto. Esto hace que sea muy importante que la incertidumbre sea bastante inferior a la tolerancia para evitar situaciones “dudosas”. Normalmente, se recomienda que se cumpla la siguiente relación:

$$3 \leq \frac{\text{Tolerancia}}{2 \cdot \text{Incertidumbre}} \leq 10$$

De todas formas, como se ha dicho anteriormente, es muy importante tener en cuenta que nunca debe infravalorarse la incertidumbre [UNE-EN ISO/IEC 2000]. Por tanto, en el caso de que la incertidumbre fuera muy elevada, ésta debería disminuirse mejorando las etapas del método analítico responsables de los componentes de incertidumbre más elevados.

Conclusiones

En este artículo hemos visto las diferencias entre dos conceptos muy relacionados entre sí: la incertidumbre y la precisión. Hemos visto que la precisión es un componente muy importante de la incertidumbre. Sin embargo, la incertidumbre incluye otras fuentes de error que permiten afirmar que el valor considerado verdadero está dentro del intervalo de valores asociado a la incertidumbre. Una de estas fuentes de error es el término asociado a verificar la trazabilidad del método. Es aquí, por tanto, donde vemos otra diferencia muy importante entre incertidumbre y precisión: incertidumbre y trazabilidad están muy relacionados entre sí, no así la precisión.

Además, se ha incidido en la importancia de calcular correctamente la incertidumbre de los resultados. Asimismo, hemos visto que la incertidumbre debería ser menor que la tolerancia de los resultados y que, en el caso de que sea elevada, debe disminuirse mejorando aquellas etapas más críticas de la metodología analítica. En próximos artículos de esta serie describiremos qué estrategias deben seguirse para calcular la incertidumbre de los resultados.

Referencias bibliográficas

J. Riu, R. Boqué, A. Maroto, F. X. Rius Técnicas de Laboratorio 254 (2000) 591-594

ISO 3534-1 Statistics - Vocabulary and symbols. Part 1: Probability and general statistical terms. ISO, Ginebra, 1993

BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML International vocabulary of basic and general terms in metrology, VIM. ISO, Ginebra, 1993

UNE-EN ISO/IEC 17025. Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. AENOR, Madrid, 2000.

ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. ISO, Ginebra, 1994.

Los autores agradecen todos los comentarios relacionados con los contenidos de este artículo. Pueden dirigirse, mediante mensaje electrónico, a la dirección: quimio@quimica.urv.es. Una versión en soporte electrónico de este artículo e información suplementaria puede encontrarse en: <http://www.quimica.urv.es/quimio>