

Este Boletín comenzó a editarse en Diciembre de 2017 en formato digital y continuará siendo distribuido en período bimensual a la lista de suscriptos, para mantener la diseminación selectiva de la información escogida por sus suscriptores, a quienes solicitamos actualizar sus datos en "update your preferences" al pie.

[View this email in your browser](#)



## BOLETÍN RILAA/ NEWSLETTER INFAL

### Grupo Técnico de Química/Chemistry Technical Group

Abril 2019 / N° 09

#### **EQUIVALENCIA DE METODOS ANALITICOS ...un desafío técnico y no solo matemático... EQUIVALENCE OF ANALYTICAL METHODS ...a technical challenge and not only mathematical...**

*MSc. Laura Flores, Laboratorio Tecnológico del Uruguay*

Al hablar de mediciones analíticas, equivalencia debería de ser uno de los objetivos inherentes a esta actividad y formar parte del diseño y realización de las mismas. Medimos para comparar, ya sea con legislaciones, con mediciones realizadas por otros laboratorios o con nuestras propias mediciones, lo que requiere lograr mediciones estandarizadas, comparables y trazables a un mismo patrón de referencia.



Los laboratorios tienen un rol fundamental en ese aspecto, siendo la rigurosidad con que trabajen y cumplimiento con esas condiciones lo que les permitirá demostrar posteriormente la validez de las mismas. Pero, ¿es siempre posible obtener mediciones equivalentes independientemente del método de análisis utilizado y las herramientas de calidad involucradas?

Para contestar esta pregunta consideremos la equivalencia de métodos desde su globalidad, donde surgen en un primer análisis dos preguntas claves, ¿hablamos de métodos que emiten mediciones equivalentes o de métodos cuyas mediciones permiten tomar decisiones equivalentes?

Los factores a considerar para demostrar que dos métodos emiten mediciones equivalentes está actualmente en debate internacional, destacándose en este sentido tres aspectos fundamentales a considerar: el estudio de los parámetros de rendimiento del método mediante la validación o confirmación del método, la incertidumbre de medición y la trazabilidad metrológica. Esta tríada permite conocer la calidad de nuestras mediciones y así poder demostrar la comparabilidad de las mismas con los resultados emitidos por otros métodos.

Un importante ámbito en donde se acuerdan métodos y criterios analíticos en el área alimentaria es el Codex Alimentarius, donde comités de expertos de más de 189 países y organizaciones miembros evalúan métodos analíticos para asegurar son adecuados para la protección de la salud del consumidor y asegurar la aplicación de prácticas equitativas en el comercio. El Manual de Procedimientos del Codex

establece cuatro tipos de métodos, pudiéndose agrupar los métodos que cumplen criterios Codex en métodos por definición (Tipo I), métodos de referencia y alternativos (Tipo II y III) y métodos provisionales (Tipo IV).

La aprobación de métodos por Codex se fundamenta básicamente en demostrar que el método es apto para su uso e incluye, entre otros criterios, dos procedimientos: evaluar el método por cada característica de rendimiento de su desempeño y, para métodos tipo II y III que cuantifican analitos individuales, evaluar si el método cumple una serie de valores numéricos definidos en función de la especificación proveniente de la norma de producto. Comienza así un proceso riguroso que incluye una evaluación del método utilizando muestras que definan el alcance del mismo en preferiblemente varios laboratorios y/o, para métodos tipo II y III, la definición de criterios de rendimientos de los métodos para establecer como referencia.

#### Tipos de métodos de Codex

Métodos de definición (Tipo I), es un método que determina un valor al que puede llegarse sólo mediante la aplicación del método en cuestión y que, por definición, es el único método para establecer el valor aceptado del parámetro medido. Ejemplos: humedad por secado en estufa o proteínas por Kjeldhal.

Métodos de referencia y métodos alternativos (Tipo II y III), son métodos que se utilizan cuando no se aplican los métodos del Tipo I y que satisfacen todos los criterios exigidos por el Manual de Procedimientos del Codex. Se recomiendan los métodos Tipo II para uso en casos de controversia y para fines de verificación y los métodos tipo III para fines de control, inspección o reglamentación. Ejemplo: Métodos de Volhard o método de Mohr para cloruros.

Métodos provisionales (Tipo IV), son los métodos que se han empleado tradicionalmente o han comenzado a emplearse recientemente pero respecto de los cuales los comités no han determinado todavía todos los criterios que deben satisfacer para su aceptación.

#### Algunos criterios matemáticos para comparación de resultados analíticos

- Estadística clásica y bayesiana: Test de hipótesis e intervalos de confianza
- Factores de conversión en relación a métodos de referencia
- Modelos matemáticos (ej. Hortwitz, criterios AOAC, criterios Codex)
- Estadísticos de exactitud (ej. Parámetros tales como Zscore, Horrat)
- Uso de la incertidumbre (error normalizado)

Así encontramos entre los métodos del Codex del Tipo II y III métodos equivalentes en cuanto a que los parámetros de rendimiento que disponen permiten tomar decisiones equivalentes en función de la especificación. Respecto a los métodos de definición de Tipo I se han realizado varios grupos de trabajo que han abordado la temática y propuesto mecanismos para demostrar equivalencia, no lográndose aun un consenso respecto a si técnicamente es recomendable aplicar este concepto cuando los métodos difieren en sus condiciones de operación.

Encontramos entonces que la equivalencia entre métodos analíticos no se trata de una cuestión meramente matemática donde se dispone de herramientas que con mayor o menor esfuerzo permiten la comparación. La complejidad se encuentra en el ámbito técnico donde el conocimiento del método incluyendo el mensurando y campo de aplicación son primordiales. Para una evaluación de equivalencia debemos asegurarnos primeramente que los métodos implicados midan el mismo mensurando en relación a la especificación para los que se apliquen. A modo de ejemplo analíticamente no es lo mismo Humedad en estufa donde se mide un contenido de volátiles en una muestra en determinadas condiciones de operación que el contenido de agua por el Método de Karl Fischer. Tenemos que establecer si los parámetros de rendimiento del método en relación al uso previsto brindan resultados o decisiones equivalentes en función de la matriz y el rango de uso. Esto conlleva consigo un gran esfuerzo en estudios con materiales de referencia certificados y un gran número de matrices y rangos de muestras que cubran todo el rango de uso del método. Se requiere asimismo evaluaciones específicas de los límites de detección y cuantificación de los métodos, de selectividad en las diferentes matrices involucradas y una evaluación de los riesgos que la incertidumbre que brindan ambos métodos. Estos son algunos de los aspectos a considerar en un estudio de equivalencia, no obstante los estudios específicos para cada comparación hay que considerarlos caso a caso.

## Referencias/References

Comisión del Codex Alimentarius: Manual de Procedimiento. FAO/OMS. 26 ed. 2018.

Codex Alimentarius: normas internacionales de los alimentos. FAO/OMS.

---



---

*Copyright © 2017 OPS/OMS - PANAFTOSA/SPV, All rights reserved.*

Usted está incluido en esta lista porque ha aceptado recibir el boletín con las actividades realizadas por la Red Interamericana de Laboratorio de Análisis de Alimentos, así como temas de interés en inocuidad alimentaria involucrados con nuevas técnicas desarrolladas en el laboratorio, validación de métodos de salud pública y actividades del Centro Panamericano de Fiebre Aftosa - PANAFTOSA, de la OPS.

**Solicitudes, comentarios y sugerencias:**

[rila@paho.org](mailto:rila@paho.org)