

Aseguramiento de la Calidad

Control interno de los métodos de análisis

Universidad Nacional Sede Medellín
Facultad de Ciencias
Escuela de Geociencias

Orlando Ruiz Villadiego, Químico MSc. Coordinador Laboratorio de Suelos
osruiz@unal.edu.co

Introducción

Garantizar la calidad de los datos generados en un laboratorio, implica la aplicación de un conjunto de acciones internas y externas, todas estas acciones se fundamentan en una política de calidad general cuyo objetivo esencial es el mejoramiento permanente de todos los procesos que posibilitan la obtención de un dato analítico.

El dato analítico es el resultado de la aplicación de una técnica de análisis¹¹ que se traduce en una metodología específica cuyo fundamento es un procedimiento perfectamente definido cuya aplicabilidad se fundamenta en unos principios teóricos que tienen en cuenta la naturaleza química de la muestra, el estado de asociación de los diferentes analitos presentes en ella y, el efecto particular que tienen los diferentes reactivos extractantes sobre las especies químicas que se desean cuantificar.

En un laboratorio de análisis químico de suelos se emplean fundamentalmente dos tipos de métodos: estequiométricos y comparativos¹².

Métodos Estequiométricos: la calibración de un reactivo permite relacionar la cantidad de patrón con la cantidad de analito, por un mecanismo químico. Por ejemplo las volumetrías; es decir, calibramos la solución de NaOH (patrón) utilizando un estándar primario (Ftalato ácido de Potasio); luego utilizamos una relación estequiométrica genérica que nos permita calcular la cantidad de analito que ha reaccionado con una cantidad específica de esta solución patrón.



Métodos comparativos: es decir, la respuesta de la muestra y de una serie de soluciones patrón se relacionan entre sí a través de una función de calibración (curva de calibración); manteniendo constantes las condiciones experimentales.

La mayor parte de la información que se genera, es el producto de la aplicación de estos métodos; pero es necesario garantizar la calidad de esta información, esto se logra mediante la implantación de un sistema integrado de calidad que controle cada una de las etapas involucradas en el proceso que culmina con la aplicación de las metodologías mencionadas.

Debe demostrarse que cada metodología empleada en el laboratorio se encuentra bajo control¹²; es decir, cuando el valor medido de un parámetro de calidad fluctúa en el tiempo, de acuerdo con las leyes de probabilidad, alrededor de un valor esperado; este proceso implica un control de calidad interno que garantice la eliminación de todas las fuentes de errores sistemáticos.

Estos procedimientos internos se fundamentan en la utilización de muestras de control o muestras internas; esta muestra se prepara, homogeniza y analiza varias veces en el laboratorio o en colaboración con otros laboratorios, hasta considerar que se conocen su composición, con cierto nivel de certeza, normalmente es recomendable utilizar varias muestras de control interno, de tal manera, que los parámetros analizados abarquen diferentes rangos de concentración; normalmente se prepara una cantidad de muestra suficiente para un año².

La muestra de control interno presentará un comportamiento que depende en primer lugar de su naturaleza; el suelo a diferencia de otro tipo de muestras, es un material cuya composición química es bastante heterogénea, y por lo tanto, es de esperarse que presente variaciones relativamente grandes, si se le compara con otro tipo de muestras patrón.

El procedimiento más simple dentro de un laboratorio para cumplir con esta tarea es la construcción de gráficos de control, es una técnica gráfica en donde se define un



intervalo de confianza y que permiten una vez producido un dato, detectar si este es anómalo o normal desde el punto de vista estadístico^{4,6,7}.

Todos estos datos se obtienen a partir de la muestra de control o estándar interno; es por ello, que estas muestras deben presentar un nivel de homogeneidad muy alto; y, ser muy similares a las muestras reales cuya producción desea controlarse. La definición de estos límites puede variar dependiendo del grado de ajuste; y de la variabilidad intrínseca de nuestra muestra control.

Técnicas para el control de calidad de los Métodos Analíticos

Las técnicas de control de la calidad para los métodos de análisis constan de varias etapas que implican los siguientes procedimientos^{3,6}, en ellos se determinan:

1. Variación del método en condiciones óptimas
2. Variación del método en condiciones normales de operación
3. Variación del método en condiciones de repetibilidad

Variación en condiciones óptimas de operación (VCO)

En esta etapa el método analítico se aplica sobre una misma muestra o muestras que abarquen diferentes rangos de concentración, realizando el procedimiento bajo condiciones tan ideales y constantes como sea posible. Es conveniente que para esta etapa de recolección de datos se tengan en cuenta los siguientes requisitos:

Utilizar el mismo equipo para todas las determinaciones.

Utilizar reactivos recién preparados

Realizar los análisis con un estándar interno estable y homogéneo



Controlar estrictamente todos los parámetros involucrados en el respectivo método.

Utilizar personal técnico con experiencia.

Procedimiento

Para cada técnica analítica realizar un mínimo de 20 determinaciones de la muestra patrón o estándar interno en una misma tanda.

Obtener valores de la media aritmética(X), desviación estándar(s) y coeficiente de variación(CV).

Eliminar aquellos datos que excedan los límites $\pm 3s$, excluir del conjunto y recalcular media, desviación estándar y coeficiente de variación.

Construir una gráfica de control con la información obtenida anteriormente.

Todas las observaciones realizadas durante el procedimiento, los resultados obtenidos, el cálculo, el gráfico, deben conservarse cuidadosamente.

Los valores que se obtienen en esta etapa para el coeficiente de variación debe estar dentro del rango permisible para el método en cuestión.

Variación del método en condiciones normales de operación (VCN)

Es necesario cuantificar la varianza de los resultados al analizarse el(los) estándar(es) interno en las condiciones de trabajo que se producen normalmente en el laboratorio.

Aspectos a tener en cuenta

Realizar el proceso de cuantificación en forma rutinaria

Utilizar la misma muestra patrón o control interno



Emplear personal técnico que ejecuta rutinariamente el procedimiento.

Procedimiento

Las muestras para la realización de esta etapa deben ser las mismas que se utilizarán en el proceso bajo condiciones óptimas de operación

Recolectar mínimo 25 resultados, indicando la fecha en la cual fueron realizados los respectivos análisis. Calcular: media aritmética, desviación estándar y coeficiente de variación.

Eliminar de estos datos aquellos que caen fuera del rango $X \pm 3s$ y recalcular, si es necesario, X , s y CV .

Construir la respectiva gráfica de control con los respectivos valores obtenidos en los diferentes días

Comparar el coeficiente de variación en condiciones normales de operación(VCN) con el que se obtiene bajo condiciones óptimas de operación(VCO).

Una relación VCN/VCO mayor que 2 es inaceptable. Las variaciones bajo condiciones normales de operación con frecuencia será mayor que la hallada en condiciones óptimas.

Se comparan las medias aritméticas de los dos procedimientos mencionados utilizando una prueba estadística, el parámetro de comparación será la t de Student. Si los valores de las medias son significativamente diferentes se ha producido un cambio en la "exactitud". En caso de darse tal situación se hace necesario determinar las causas y emprender acciones correctivas.



Los valores que se obtienen de la media y desviación estándar en condiciones de rutina son utilizados y se incluyen en el gráfico de control de repetibilidad para cada mes.

Variación en condiciones de repetibilidad (VCR)

Realizar el procedimiento analítico en la forma rutinaria

Utilizar el mismo personal técnico que ejecuta diariamente el procedimiento analítico

En lo posible la muestra patrón o estándar interno se introduce en la tanda en forma aleatoria y "a ciegas".

Procedimiento

Emplear la misma muestra o patrón interno que se utilizó para los procedimientos VCN y VCO.

Incluir el estándar interno en cada corrida cada día que se realice en el laboratorio.

Usar un gráfico para el control de repetibilidad incluyendo en el mismo los valores de la media y desviaciones estándares ($\pm 1s$, $\pm 2s$, $\pm 3s$) obtenidos de la variación en condiciones normales o de rutina.

Colocar los valores de cada día como puntos sobre las abscisas (días); estos se unen con una línea recta, lo cual permitirá una mejor evaluación y visualización.

Los límites de precaución se definen a partir de : $X \pm 2s$

Los límites de alarma son a su vez definidos por: $X \pm 3s$

Evaluar los datos de cada día aplicando los siguientes criterios:

Si un resultado de la muestra control excede los niveles impuestos por los límites superior e inferior de alarma, se rechazan los resultados de esta tanda de muestras.



Cuando se presenta este hecho se hace necesario chequear cada una de las etapas de la metodología empleada hasta lograr nuevamente el control estadístico; esto se consigue cuando tres resultados consecutivos, se encuentran dentro de los límites de precaución o aviso⁸.

Si dos resultados consecutivos de la muestra control exceden en un mismo sentido el límite de precaución inferior o superior, se rechaza la tanda de determinaciones del día.

Esto sería una indicación de un error sistemático; si por el contrario se sitúan en lados distintos sería una indicación de errores aleatorios considerables.

Si 4 controles consecutivos exceden el límite $X \pm 1s$ en el mismo sentido, se rechaza la tanda de determinaciones.

Si ninguna de estas reglas se viola, esto indica que el procedimiento analítico está bajo control.

Al completar el registro de repetibilidad correspondiente a cada mes se hará el procedimiento resumen de los resultados y se obtendrá: media, desviación estándar y coeficiente de variación. Con esta información efectuar un análisis retrospectivo de los datos, que comprende:

Evaluación del gráfico de repetibilidad:

Aproximadamente el 95% de los datos deben estar situados dentro de los límites de advertencia $X \pm 2s$

El obtener más de un valor en el rango $+ 2s$ a $+ 3s$ o $- 2s$ a $- 3s$ en menos de 20 valores consecutivos debe alertarnos a buscar una posible causa de error.

Los valores de la media, desviación estándar y coeficiente de variación se comparan con los de periodos anteriores y con los del estudio VCN, para conocer:

Si la exactitud del método ha experimentado algún cambio, efectuar una prueba t para comparar las medias.

Basados en una prueba de 2 colas para un nivel de significación del 0.05; rechazaríamos la hipótesis nula; es decir, las medias serán diferentes, si la t calculada estuviera fuera del intervalo $-t_{0.975} \leq t \leq +t_{0.975}$

La prueba se basa en el cálculo del estadístico siguiente:

$$t = \frac{(X_1 - X_2)}{S \sqrt{(1/N_1 + 1/N_2)}}$$

Donde X_1, X_2 ; medias del ensayo VCN y del mes considerado, respectivamente


$$S = \sqrt{\frac{((N_1 - 1) \cdot (s_1)^2 + (N_2 - 1) \cdot (s_2)^2)}{N_1 + N_2 - 2}}$$

s_1 y s_2 ; desviaciones estándar calculadas para el ensayo VCN y del mes considerado, respectivamente; N_1 y N_2 , número de réplicas en los ensayos mencionados anteriormente.

Así mismo, se determina si la precisión ha experimentado un cambio significativo, para lo cual se efectúa una prueba F.

Donde $F = (s_1)^2 / (s_2)^2$

La varianza del numerador, en esta expresión, será siempre la mayor de ambas varianzas.

	Control interno de métodos de análisis
	LABORATORIO DE SUELOS

Este valor se compara con el valor teórico de la distribución de Fisher ($p=0.05$). Si el valor calculado es mayor que el reportado por la tabla; se demuestra un cambio significativo en la precisión del método.


En el segundo semestre del año 2000 se recopiló la información necesaria que nos permitirá evaluar la estrategia propuesta. Se seleccionaron los siguientes métodos de análisis: Fósforo, Aluminio, Materia Orgánica y pH. Teniendo en cuenta la naturaleza de los métodos: estequiométricos y comparativos; lo mismo, que la magnitud del parámetro (mayoritario, trazas).

Ejemplo

Tabla 1. Variación en condiciones óptimas

Fósforo ("Patrón" interno T2)

Réplica	Concentración (ppm)	Parámetros	
1	38.7	N=	20
2	38.42	X=	39.537
3	36.46	S=	1.80347063
4	40.95	CV(%)=	4.56147566
5	37.94		
6	40	X+2s=	43.1439413
7	39.77	X-2s=	35.9300587
8	38.4		
9	39.08	X+3s=	44.9474119
10	40.02	X-3s=	34.1265881
11	40.18		
12	43.56		
13	41.71		
14	42.49		
15	38.76		
16	36.76		
17	38.62		
18	38.08		
19	41.11		
20	39.73		

	Control interno de métodos de análisis
	LABORATORIO DE SUELOS

**Tabla 2. Variación en Condiciones Normales
Fósforo ("Patrón" interno T2)**

Réplica	Concentración (ppm)	Parámetros	
1	38.76	N=	25
2	41.5	X=	40.5184
3	41.48	S=	1.99912831
4	37.64	CV(%)=	4.93387772
5	39.16		
6	43.19	X+2s=	44.5166566
7	42.68	X-2s=	36.5201434
8	41.16		
9	41.18	X+3s=	46.5157849
10	43.8	X-3s=	34.5210151
11	41.08		
12	43.16		
13	42.03		
14	41.5		
15	41.16		
16	39.48		
17	42.63		
18	38.69		
19	40.73		
20	36.56		
21	40.92		
22	37.44		
23	37.53		
24	40.77		
25	38.73		

**Variación en condiciones de Repetibilidad
Tabla 3. Julio (Fósforo, T2)**

Fecha	Concentración (ppm)	Parámetros				
12-Jul	40.5	N=	10	t =	2.478	t = 2.04
14-Jul	36.32	X=	38.74	S =	1.919	
18-Jul	36.68	s=	1.69	F =	1.399	
21-Jul	36.89	CV(%)=	4.37	F _(23,9)	2.9	



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA
SEDE MEDELLÍN

Control interno de métodos de análisis

LABORATORIO DE SUELOS

24-Jul	38.65					
25-Jul	38.25					
26-Jul	39.36					
27-Jul	40.49					
28-Jul	41.02					
31-Jul	39.31					

