

Sistema de calidad en un laboratorio de ensayo medioambiental (*)



M.^a DEL PILAR MORALES ARTAL

Licenciada en Farmacia por la Universidad Complutense de Madrid.
Becaria del Programa ERASMUS en la Universidad de Utrecht (Holanda).

SUMARIO

La finalidad de este proyecto fue la implantación de un sistema estadístico de control de datos, denominado control de calidad (CC) que fue realizado en el área de espectroscopía atómica y aplicado a las técnicas de absorción atómica-cámara de grafito (AA-CG), generador de hidruros (AA-GH) y emisión atómica por plasma de corriente inducido (ICP).

A su vez se elaboró un sistema de garantía de calidad (GC) que cumpliera las normas establecidas por los organismos acreditadores españoles.

Palabras clave: Laboratorios, control de calidad, auditoría.

La calidad es un elemento de progreso y competencia que se aplica a productos y servicios. Por este motivo implementar los criterios de calidad para garantizar la fiabilidad de los datos experimentales es adecuado en la gestión del medio ambiente.

Las normas de calidad constituyen un conjunto de reglas y procedimientos establecidos por unos organismos para asegurar la integridad de los datos producidos en los laboratorios. Van más allá del control de calidad clásico, cuya finalidad es comprobar que el producto del análisis se ajuste a lo establecido previamente.

(*) Este artículo es el resumen del trabajo presentado a la Fundación MAPFRE como resultado final de la investigación desarrollada durante el año 1996 a raíz de una beca concedida en su Convocatoria 1995/1996.

Estas normas requieren una filosofía de trabajo que comprende desde el diseño de un procedimiento analítico hasta el informe final.

De acuerdo con los principios de estas normas, se obtienen resultados de calidad y se consigue la aceptación mutua de éstos en los diferentes países; necesidad que se vio acentuada con la entrada en vigor de la Unión Europea.

Desde este momento se exige a todos los centros que participen en registros de auditorías alimentarias, plaguicidas, especies farmacéuticas, cosméticas y productos químicos industriales.

Por otro lado, el sistema de calidad ha de ser el apropiado al tipo y al volumen de las actividades de cada laboratorio.

No es suficiente con obtener un resultado exacto y preciso una vez, sino que debemos ser capaces de asegurar una trazabilidad (poder repetirlo cuantas veces sea necesario).

De su aseguramiento se van a encargar la garantía de calidad (controla todos los aspectos relacionados y dirigidos a conseguir el nivel de calidad deseado) y el control de calidad, que es una herramienta más de todas las utilizadas.

Por todo lo expuesto parece evidente la necesidad de un sistema. Esto redundará en dos aspectos benéficos para el laboratorio:

ASPECTOS CONTROLADOS

Organización del centro y su personal.
Programa de garantía de calidad.
Instalaciones y condiciones ambientales.
Instrumentación y reactivos.
Manipulación de muestras y patrones de referencia.
Procedimientos normalizados de trabajo.
Control de calidad estadístico.
Acciones correctoras.
Informes, archivo.
Auditoría.

- Mejora de la confianza de nuestro cliente.
- Reducción de costes.

PROGRAMA DE CALIDAD. AUDITORÍA

Establecer un sistema de calidad supone implantar un programa de garantía o sistema de revisión e inspección de todas las operaciones del laboratorio que proporcione los medios necesarios para minimizar errores y comprenda aspectos técnicos y organizativos. Pero dar las instrucciones

de garantía de calidad oralmente no conduce a un programa efectivo, porque se olvidan, se realizan erróneamente y se interpretan de manera diferente, siendo causa de frecuentes conflictos. Estos problemas se evitan con un documento escrito: «El programa», que puede estar íntegramente incluido en el *Manual de calidad*. El programa es un sistema de control interno y uno de los aspectos que más puede repercutir en la calidad de los datos. Su existencia es necesaria para obtener decisiones correctas, respuestas rápidas en casos de problema y recordar resultados durante las auditorías.

Normalmente, los beneficios son intangibles, por eso son difíciles de valorar. En cuanto a los costes, se concretan en un incremento de las necesidades de personal, infraestructura y aumento del trabajo administrativo.

Para que sea efectivo este programa tiene que ser una actividad planificada y diseñada en función de las necesidades del laboratorio; ser práctico y posible e interferir el mínimo en el flujo de trabajo normal; ser dinámico y tener flexibilidad, desarrollarse con interrelación entre la dirección, el personal y la unidad de garantía, y conseguir el consenso entre los diferentes niveles del personal.

Ha de contener, como mínimo: una política de calidad, unos objetivos,



Las funciones asignadas al personal deben adecuarse a su formación técnica.

aspectos generales, métodos analíticos, inspecciones y calibraciones.

Cuando el laboratorio de análisis tenga en marcha el programa de garantía debe revisar su aplicación para asegurar que se está implantando de forma continua. Las auditorías tienen su fundamento en este objetivo, ya que son exámenes metódicos que verifican si los distintos elementos del sistema son apropiados para alcanzar los objetivos previstos y, a su vez, previenen y eliminan «no conformidades», para así mejorar su funcionamiento.

Dependiendo de quién audite, pueden ser externas o internas:

- Las externas pueden ser realizadas por ENAC: acreditador, según EN 45001, y certificador, según ISO 9000.

- Las internas son realizadas sobre el programa de calidad implantado y controlado por la misma organización. Éste sería nuestro caso y base del proyecto en estudio. En concreto se realizó una auditoría sobre gestión del sistema por la que se adecúa la documentación a la norma de referencia y se verifica su cumplimiento. Es de tipo horizontal porque se evalúan los elementos del sistema individualmente.

El proceso de ejecución consistió en dos pasos:

a) *Preparación de la auditoría.* Planificándose previamente a partir de la información recibida de distintas fuentes, del *Manual de calidad*, documentación de otras auditorías (informes y no conformidades), procedimientos de ensayo, e incluyéndose la cumplimentación de cuestionarios específicos y la planificación de actividades que se distribuyeron entre el personal.

b) *Realización.* Consistió en una búsqueda de evidencias objetivas mediante recorrido por todas las áreas de la organización, donde se supervisó la realización de sus actividades y se conversó con sus integrantes, requiriéndose registros, documentos de realización, materiales y equipos usados.

Asimismo, para asegurar el éxito, se consideró en todo momento el control de la auditoría, el seguimiento del programa para cubrir todo el alcance y para no desviarse del esquema acordado; se comunicaron al personal y al responsable de la organización las incidencias detectadas sobre cualquier desviación grave, y finalmente se documentaron todas las observaciones, «positivas y negativas», indicando personas, áreas, registros y documentos implicados.



Un correcto almacenaje garantiza la calidad de materiales y reactivos.

AUDITORÍA INTERNA

Se supuso que el laboratorio había implantado un sistema de calidad que cumpliera con los requisitos establecidos por ENAC, que a su vez recoge los criterios contemplados en la norma UNE 66-501, equivalente a la norma europea EN 45001.

Esta auditoría fue realizada regularmente para verificar que el sistema estaba totalmente implantado, y durante la misma se comprobó que lo establecido en el *Manual y procedimientos* se llevaba a la práctica en todos los niveles.

Para ello se siguió un procedimiento escrito y se programó de forma que se comprobó cada elemento del sistema una vez al año, realizándose siempre bajo la dirección del director de calidad.

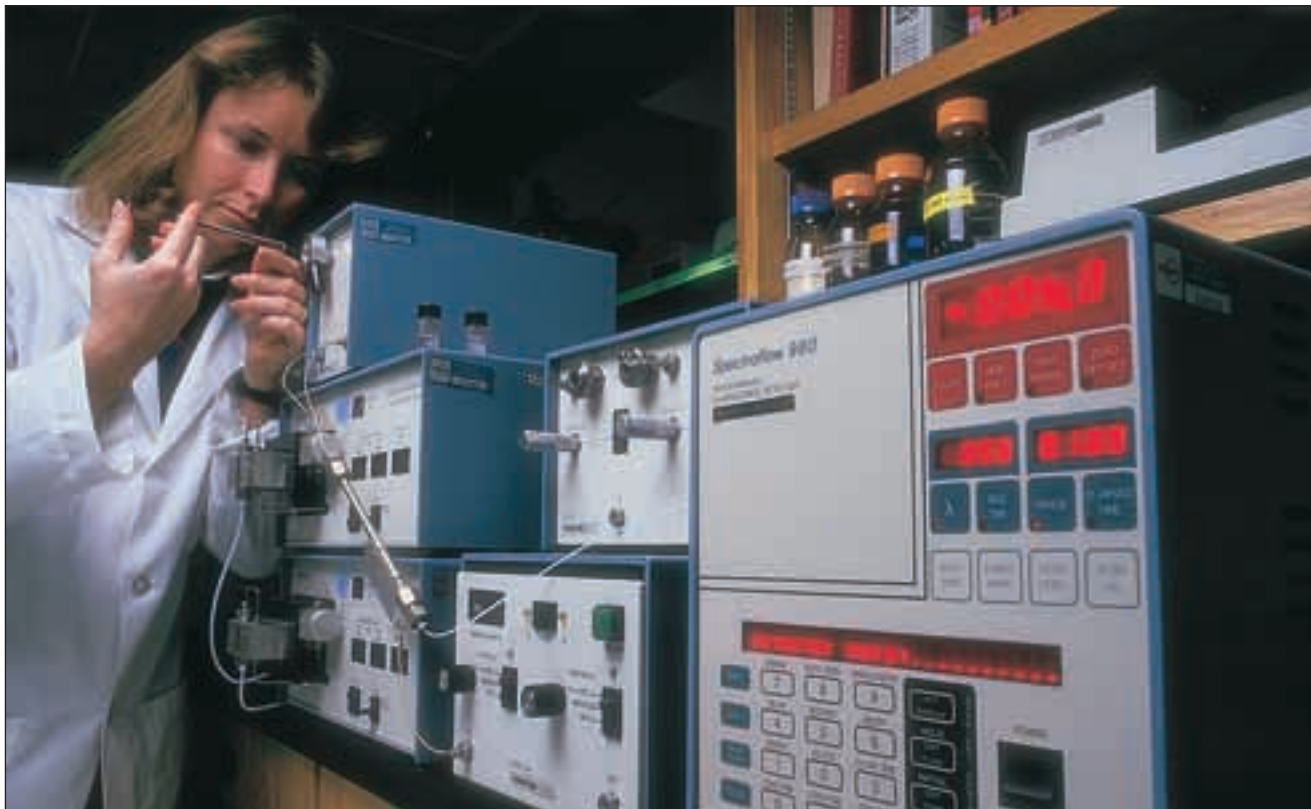
Se utilizaron formatos estándar, y como las verificaciones periódicas sirven para asegurar que se cumplen las necesidades del laboratorio, se realizaron planificaciones que incluían todos los aspectos obligados, comprobando su presencia o falta y proponiendo las me-

joras necesarias, prestándose especial atención a los siguientes aspectos.

Gestión y organización

Se comprobó que la política de calidad era seguida y entendida y que existía claridad en el alcance y limitación de responsabilidades; para ello se elaboró un organigrama donde aparecía la organización jerárquica de funciones, dicha organización tenía que estar documentada y organizada, por lo que la existencia de documentos de grado 1 y 2 [*Manual y procedimientos operativos generales (POG)*] resultaba imprescindible por su utilidad como guías y como referencia en la implantación de nuevos objetivos. El *Manual* es un conjunto de instrucciones diseñada por el propio centro para guiar su política, recoger los procedimientos y proporcionar formación.

Éste, como documento base del programa, fue actualizado conteniendo la organización, distribución de responsabilidades y el sistema general de trabajo, además de tener información



El control de equipos exige un sistema de calibración y mantenimiento.

sobre el organigrama, infraestructura, instrumentación, cualificación del personal, ejercicios de intercalibración y régimen de auditorías.

Se comprobó, a su vez, que existía un sistema de supervisión o unidad de garantía de calidad que impulsara las actividades de garantía y proporcionase un seguimiento de las mismas.

Personal

Se documentaron las responsabilidades y se clasificaron los puestos respecto a los tipos de trabajo por agrupación de los de características similares. Se completaron los expedientes de personal reuniendo los registros necesarios (*curriculum*, compromisos de confidencialidad, registros de cualificación técnica...), implantando el sistema de evaluación continua. En todo momento se supervisó la realización de ensayos y calibraciones, y dado que sólo el personal cualificado debe realizar los ensayos, la titulación, cualificación y experiencia requerida por cada persona fueron comprobadas y actualizadas.

Es muy importante que exista una adecuación del personal a las funciones asignadas en cuanto a su formación técnica y experiencia; para que ello sea posible debe existir una formación permanente y, dentro de ésta, una formación inicial para nuevos

empleados con rendimientos deficientes, una formación en función de su problemática y evaluación de sus tareas es lo aconsejado. La formación continuada debe incluir cursos, seminarios, conferencias, bibliografías...

Demostrar que todos los miembros han recibido la formación adecuada es dejar evaluada su competencia para realizar ensayos acreditados.

Instalaciones y condiciones ambientales

Las condiciones medioambientales deben permitir la garantía de precisión

Demostrar que todos los miembros han recibido la formación adecuada es dejar evaluada su competencia para realizar ensayos acreditados.

y exactitud en los resultados obtenidos, por ello se registraron cuando se consideró oportuno. Se calibraron instrumentos... como termómetros, cronómetros... que controlan estas condiciones, y se supervisó la limpieza y correcto funcionamiento de las neveras, así como de las áreas que forman el laboratorio, haciéndose algunas observaciones sobre cómo, cuándo y quién accedía a ellas. Esto supuso una mejora organizativa que facilitó el trabajo del personal, tanto interno como externo.

Se revisaron las instalaciones: estructura, material, situación medioambiental, separación de áreas, posibilidades de contaminación, restricciones de acceso y existencia de zonas especiales para determinadas tareas. También se revisaron equipos, gases, instalación eléctrica, extractores, conducciones al exterior, y por último, la habitación de reactivos, dada su importancia y peligrosidad en el uso rutinario.

Se comprobó que los locales estaban protegidos contra condiciones extremas (exceso de calor, polvo, humedad, vapor, ruido y vibraciones e interferencias electromagnéticas) y que fueran suficientemente espaciosos.

Materiales de referencia

Se comprobó que los patrones y materiales de referencia eran traza-

bles a patrones nacionales o internacionales, esto se puso de manifiesto mediante sus certificados de calibración. Se demostró la reproductibilidad de los resultados relacionados con el uso de un material de referencia mediante ensayos de intercomparación, y se aseguró que en las calibraciones se usaba exclusivamente patrones de referencia.

También se crearon responsabilidades a la recepción, almacenaje, durante su utilización y eliminación, y se implantaron fichas y etiquetas, identificando los patrones con un código; de este modo cualquier información adicional necesaria podía estar documentada y ser de fácil acceso, incluso algunos datos importantes, como la fecha posible de caducidad, se indicaron para facilitar la seguridad analítica.

Reactivos

Para garantizar que la calidad de los reactivos utilizados era apropiada, se sugirió un sistema de recepción, almacenamiento, uso y eliminación, y en base a las necesidades y responsabilidades se hicieron etiquetas preventivas que especificaban la sustancia, concentración, fecha de preparación, conservación y caducidad, así como un plan de códigos alfanuméricos que facilitase la situación correcta de cada reactivo e incorporase con facilidad los productos nuevos, clasificándolos por su reactividad y necesidades ambientales.

Se comprobó que los métodos de ensayo incluían los tipos de reactivos empleados y se aconsejó añadir la toxicidad, reactividad, etc., cuando fuera necesario. Especialmente se comprobó la constancia del responsable de la preparación de cada reactivo en los registros, así como los cálculos relacionados.

Gestión de muestras

Se comprobó con técnicas estadísticas adecuadas el establecimiento de procedimientos de muestreo documentados que incluyesen el tamaño de muestra, el protocolo de realización, la conservación y el transporte como medio de garantizar la representatividad de las muestras finales. Se supervisaron los métodos de análisis seleccionados para producir datos adecuados a esos propósitos y se aconsejó la participación en ejercicios interlaboratorio para asegurar la idoneidad de estos métodos.

El control de calidad, como tratamiento estadístico de los resultados, es una pequeña parte del control de calidad de un laboratorio que comprende todo el proceso analítico.

Se revisaron nuevos trabajos, informes de ensayo, condiciones ambientales y manejo de muestras para evitar su deterioro, garantizar su anonimato e impedir confusiones que podrían invalidar un resultado.

El control de los puntos críticos del sistema se basó en la identificación, recepción, preparación previa y conservación, almacenamiento, manipulación, análisis e informe de resultados; por ello se hicieron chequeos regulares que determinasen la correcta realización de las muestras, vigilándose constantemente para minimizar problemas y detectar errores.

Equipos

Dentro de la norma EN 45001 se exige que los laboratorios establezcan un sistema de control, calibración, mantenimiento y verificación de equipos para que se asegure que las medidas realizadas son correctas y trazables a patrones nacionales o internacionales, es decir, que exista una intercomparabilidad entre laboratorios.

Para llegar a este fin se controlaron distintos requisitos:

1. Existencia de un inventario de equipos y conocimiento del estado de cada uno en fichas de registro actualizadas que permiten seguir un historial y conocer las características técnicas.

2. Existencia de un plan de mantenimiento definido, indicando periodicidades y actividades a realizar, y en

caso de alteración o avería se siga un mismo tratamiento para que se investiguen las causas y consecuencias en los resultados realizados anteriormente.

3. Establecimiento de un plan de calibración que sirva para que los equipos proporcionen resultados correctos y tratables y una verificación de sus funciones, incluyendo el software.

Por lo tanto para organizar el control de equipos se dedujo que había que establecer unos sistemas:

- a) *Un sistema de control* que permitiera conocerlos y nos asegure que son adecuados para la actividad que desempeñan, además de disponer de documentación a modo de fichas técnicas que suministrasen sus características.

- b) *Un sistema de calibración* que asegurase la trazabilidad de las medidas mediante evaluación estadística de los datos, participación en ejercicios de intercalibración, listado e identificación de los patrones certificados y conocimiento de las condiciones ambientales. El conocimiento de las incertidumbres de ensayo y calibración sugirió el uso de un procedimiento sobre cómo llevarla a cabo, así como el establecimiento de intervalos en términos de tiempo o períodos de uso, basándose en la estabilidad y sensibilidad del equipo.

- c) *Un sistema de mantenimiento* para comprobar el correcto funcionamiento de los equipos y alargar su vida operativa, prevenir fallos durante su uso y evitar reparaciones. Se usaron identificaciones claras de fuera de servicio, se elaboraron fichas de mantenimiento y se asignaron responsabilidades entre los integrantes del laboratorio.

Procedimientos y métodos

Se observó que las estructuras de estos documentos seguían formatos definidos, con título e identificación, existencia de índices y espacio reservado a las firmas que les dan validez. Se aconsejó fijar un responsable que atendiera el sistema de distribución con el fin de asegurar que todas las personas implicadas tuviesen la revisión en vigor. El uso de listas de distribución y la organización de jornadas de difusión para ayudar a comprender al personal el manejo de estos documentos se hizo indispensable.

Se comprobó que los procedimientos normalizados de trabajo (PNT) o documentos de grado 3, por su especificidad de contenidos a actividades

particulares, en unos casos eran normalizados, y en otros, de desarrollo propio, según la metodología analítica empleada, estaban actualizados y disponibles al personal. Se revisó su cumplimiento y se esbozaron nuevos PNTs en actividades de rutina, como fueron los planes de control y validación de resultados analíticos. Asimismo se recomendó añadir a estos procedimientos algunas observaciones sobre gestión de material y reactivos, gestión de patrones de calibración, normas de seguridad, evacuación de desechos, entrada en zonas restringidas, gestión de muestras, validación de resultados, limpieza, gestión del almacén y de la documentación.

Con el fin de conservar un fichero histórico de los métodos utilizados, éstos tienen que estar descritos en procedimientos y comprobarse que tanto los ensayos como las calibraciones están siendo validados convenientemente.

Mediante una serie de experimentos se obtiene información sobre un conjunto de propiedades del método (exactitud, precisión, sensibilidad, selectividad y especificidad, rango de linealidad, límites de detección y cuantificación) a partir de las cuales conoceremos el grado de incertidumbre de los resultados. A este procedimiento se denomina validación, y fue el sistema utilizado y sugerido en la validación de todos los métodos en vigor.

Informes

Si los informes de ensayo en los que figuran los resultados son claros, completos y uniformes, se ahorra tiempo y trabajo, y existe menor riesgo de falsas interpretaciones y malentendidos. Estos documentos deben contener las informaciones esenciales que permitan realizar de nuevo un ensayo determinado. Por eso se comprobó que los informes tenían una identificación única en todas sus páginas, que el nombre y dirección del laboratorio se indicaban y que datos, tales como una acreditación también podían consignarse.

El nombre y dirección de los clientes también figuraban, y las muestras a ensayar eran descritas por una referencia. Se sugirió añadir datos, como fecha de recogida y preparación de la muestra, referencia a fotografías adjuntas y descripción del trabajo encargado, haciendo constar las características de la muestra.

Detalles de ejecución del ensayo, tales como almacenamiento de muestras, preparación, condiciones

ambientales y orden de realización de las distintas partes del ensayo, deben precisarse. Los equipos utilizados eran identificados, con indicación de aquellos que no estuvieran bajo control.

El procedimiento de muestreo utilizado se debe indicar, así como quién, dónde, cómo y cuándo se obtuvieron las muestras. Se aconsejó reseñar la identidad de los subcontratistas en el caso de efectuarse total o parcialmente. En cuanto a los resultados, deben presentarse con precisión, claridad e íntegramente, indicando la fecha de realización del ensayo, que pueden ser corroborados por tablas o fotografías. Pero un informe no debe contener opiniones, consejos ni recomendaciones derivadas de un resultado.

En el caso de muestras de medio ambiente es aconsejable utilizar el rango como medida de precisión.

Finalmente, figurará la fecha de emisión y las firmas o sellos de los responsables, y no serán válidas las correcciones o adiciones, que serán objeto de otro documento añadido.

CONTROL DE CALIDAD ESTADÍSTICO

El control de calidad, como tratamiento estadístico de los resultados, es una pequeña parte del control de calidad de un laboratorio que comprende todo el proceso analítico. Sin embargo, es el tratamiento estadístico lo más importante del funcionamiento del laboratorio, ya que unos resultados poco exactos o precisos reflejan errores. Esto es aplicable al campo del medio ambiente en las de-

terminaciones químicas habituales en aguas. Debe hacerse en todos los métodos que sea posible porque sirve para controlarlos y crea un ambiente de autocritica, superación y estímulo para el personal.

Sobre lo indicado se tuvo en cuenta la participación en programas interlaboratorio e intralaboratorio. Ambos aportan el grado de confianza de los resultados y ayudan a identificar las áreas que hay que controlar con más atención.

En los programas interlaboratorio participa un número determinado de laboratorios para analizar una muestra con el fin de valorar la capacidad y eficacia de los participantes, están promovidos por organismos de acreditación y se basan en ejercicios de colaboración para medir la fiabilidad de los métodos.

Los programas intralaboratorio buscan valorar la eficacia de los analistas, evaluar métodos y funcionamiento de equipos, detectar necesidades de formación y controlar diariamente los resultados. Sus elementos principales son los materiales de referencia y los gráficos de control.

Uno de los fundamentos de un programa intralaboratorio consiste en implantar el plan de control de calidad interno. Si consideramos que «lo mejor es enemigo de lo bueno», a la hora de implantar un plan de control nos encontraremos con las reticencias del personal, que se quejará del trabajo adicional que suponen los controles... La programación ha de comenzar por cosas muy sencillas, pero sabiendo a dónde vamos a medio plazo, siempre de forma progresiva y valorando muy bien la colaboración del personal.

Con este fin, en el laboratorio se llevó a cabo lo siguiente:

– Se llevó a cabo un programa de prevención basado en el control de exactitud y precisión de los métodos, en el mantenimiento y calibración de los instrumentos y en una revisión continua de los patrones.

– Se estableció una rutina de evaluación de los resultados, ya que no basta con anotar los valores en las gráficas; además, se revisaban y sacaban las conclusiones correspondientes.

– Se actuaba en consecuencia con acciones correctoras, que serían más o menos simples, según el criterio del responsable.

PLAN DE TRABAJO

En primer lugar hubo que analizar la rutina de cada uno de los métodos



El tratamiento estadístico es aplicable al campo del medio ambiente en las determinaciones habituales en aguas.

seguidos por las técnicas de AA-CG, AA-GH e ICP; para ello se observó que existía un grupo con periodicidad diaria; otro, con periodicidad intermedia, y otro, poco frecuente. Se eligieron los parámetros correspondientes al primer grupo (Cd, Pb, As, Hg, Fe, Cr, K, Mn...), a los que se aplicó un control, es decir, la introducción de un patrón de referencia certificado por cada serie de diez muestras analizadas; con ello se produjo un incremento del coste reactivo-tiempo-máquina de un 10 por 100 (mínimo habitual). En el segundo grupo (Se, Ca, Ba, Cu, Mg, Na Zn...) se exige un mayor nivel de calidad, por lo que se aplicó el mismo criterio cada cinco muestras.

Generalmente, los patrones certificados se aplican en métodos de rutina, por lo que las gráficas podrán servir para el control de exactitud y precisión (gráficos Xi). En métodos más especiales, estos patrones no se encuentran en el mercado, por lo que hay que preparar patrones propios. En el caso de muestras de medioambiente no siempre se puede contar con controles estables, por lo que en estos casos es aconsejable utilizar el rango como medida de precisión en base a muestras duplicadas (gráficos

R). Estas gráficas se realizaron duplicando muestras aleatorias, incluyendo uno o dos duplicados por cada serie de medidas. La inestabilidad de los controles en la valoración de la repetibilidad de un método obliga al analista a aprovechar las propias muestras que se procesan, de forma que una determinada muestra se repite en el proceso de otra serie para el mismo parámetro y tipo de muestra.

Con el fin de catalogar cada método de trabajo dentro de un grupo u otro se estableció para los mismos un control a aplicar, y en base a ello se programó el trabajo y se confeccionaron las plantillas de los gráficos de control. La finalidad de este sistema era tener una información de lo que ocurre en cada método, en cada serie del día y en la variabilidad de días diferentes para controlar la replicabilidad y la repetibilidad, ya que la reproductibilidad queda para los estudios interlaboratorio.

En cuanto a la confección de las plantillas, se hicieron unas reflexiones previas, como la decisión del objetivo de la gráfica, selección de la variable a controlar, elaboración y definición del método a seguir. También se consideraron sus aplicaciones posterior-

es, como su influencia en la economía, ya que permiten aumentar el rendimiento de la producción, pues sus criterios evitan la obtención de series de datos erróneos y las paradas innecesarias de los equipos, e indican la necesidad de reparación o sustitución del equipo cuando las variaciones son superiores a los límites tolerables. A su vez, se procuró que resultasen de fácil interpretación por las personas que intervinieran con el fin de que no fueran considerados simples impresos a rellenar de tipo burocrático.

Haciendo referencia a las figuras que irán apareciendo en el presente escrito, se procederá a comentar, a continuación, el procedimiento seguido en la implantación estadística. Comentaremos que lo más frecuente es ir introduciendo en la gráfica el valor del patrón control de cada serie como valor aislado; sin embargo, este punto diario refleja el valor medio de un conjunto de determinaciones (un subgrupo). Éste (formado por dos determinaciones) servirá para obtener una media aritmética y una desviación estándar (o rango) con las que se elaborarán dos gráficas paralelas, permitiendo valorar, en el caso de

patrones certificados, la diferencia con el valor real, corregir factores en métodos espectrofotométricos, así como las variaciones en diferentes días (repetibilidad) y las variaciones intragrupo (replicabilidad). Es decir, una exactitud y una precisión diarias del instrumento, analista, materiales de vidrio, productos químicos, limpieza, conservación de muestras, etc. Todo un conjunto de detalles sobre los cuales se fundamentarán las acciones correctoras (finalidad del gráfico de control).

La mayor o menor exactitud obtenida indicará la posible existencia de errores sistemáticos o de causas desconocidas y referidas a esos detalles comentados; una gran precisión, en cambio, será indicadora de la inexistencia de errores por azar o no controlables. Respecto a este concepto, cabe destacar que el gráfico indica un método bajo control cuando los resultados sólo se ven afectados por errores al azar, esto es así cuando se sitúan entre los límites prefijados. En cambio, cuando los resultados están fuera de control (salen de esos límites) nos encontramos en una situación de alerta que puede obligar a investigar el método con el fin de corregir alguna acción concreta.

Los gráficos dan una información visual muy valiosa a partir de los datos matemáticos generados (CV y σ) con los valores que se van acumulando (análisis chartista), tomándose esos datos calculados a partir de 15 valores; si cada vez es diferente de la anterior, de modo significativo, se debe revisar el método o bien despreciarse esa serie de datos; si, por el contrario, no hay diferencias, podrían acumularse, ampliando la validez estadística.

Los gráficos estadísticos de nuestro estudio son del tipo de control por variables, porque se basan en el cálculo del valor medio de la variable a medir y la dispersión de las medidas efectuadas en las muestras. Si se designa como «X» la media aritmética general de las medias de las muestras, se obtendrían estas líneas de control (límites): « $X + 3\sigma$ », « $X - 3\sigma$ » y « $R + 3\sigma$ », « $R - 3\sigma$ ». También pueden calcularse estos límites por unas expresiones que incluyen constantes tabuladas para abreviar el cálculo.

El fundamento de estas expresiones procede de la distribución de frecuencias, donde la curva normal se caracteriza por el valor medio y la desviación (sigma), que determinan unos límites de variación entre los que las medidas se comprenden, exactamente con un 99,7 por 100 de probabilidad. Esto permite controlar la

calidad de un proceso, ya que una vez calculados estos límites, si las nuevas medidas presentan una distribución normal, las variaciones son atribuidas al azar. En cambio, si no es así, se deberán a otras causas (humanas, instrumentales...).

Una vez vistas las herramientas a utilizar, se siguió un protocolo de trabajo, siempre el mismo, para evaluar los resultados:

Primero se elaboraron los registros: de ensayo, calibración, evaluación y tabla de límites. Éstos contenían información sobre patrones y duplicados recogidos cada día y anotación de sus repeticiones; seguimiento de las curvas de calibración y sus mejoras; tablas, gráficos, cálculos y conclusiones a los datos, así como seguimiento de límites a modo divulgativo y formativo.

Por ejemplo, para el caso del cadmio y el plomo, parámetros rutinarios por AA-CG se partieron de ciertas instrucciones:

- Modo de retirar los datos: mediante registros impresos y dejando funcionar el aparato mientras durase el estudio.
- Frecuencia de obtención de datos: diario y uno por ensayo realizado.
- Tamaño de las muestras (subgrupo): dos replicados.
- Número de muestras previstas para calcular los límites: 15.

Los gráficos indican un método bajo control cuando los resultados sólo se ven afectados por errores al azar, esto es así cuando se sitúan entre los límites prefijados.

- Variable controlada: concentración (ppm, ppb).

- Disposiciones de los datos: tabla de datos individuales, cálculo de media y del recorrido (rango) para cada muestra (indicada en la Fig. 1).

Al cabo de 15 ensayos se han conseguido los datos previstos para calcular los límites de control (externos) y de seguridad (internos) en base a las fórmulas propuestas para 3σ y 2σ , respectivamente, y que se sitúan a ambos lados de la línea media, correspondiendo al 99 y 95 por 100 de probabilidad.

Siempre y cuando los datos estén bajo control podrán fijarse los límites conseguidos para posteriores ensayos. Una vez hecho esto, las gráficas irán indicando, día a día, las tendencias del método, aplicándose las correcciones correspondientes en cada caso y calculando las características de la población representada por la serie, valor medio, desviación estándar y coeficiente de variación, útiles con fines comparativos de la homogeneidad del método.

DISCUSIÓN

Aunque todos los valores se sitúen dentro de los límites 2σ se pueden observar tendencias. Siguiendo el cálculo de probabilidades, cuando sólo existen errores al azar, la probabilidad de que un valor caiga entre los límites es del 50 por 100, es decir, debemos tener la mitad de los valores por encima y la mitad por debajo del valor medio. La probabilidad de que dos valores consecutivos tengan el mismo signo es del 25 por 100, y como regla práctica queda establecido que cinco valores consecutivos que caen en el mismo lado obliga a revisar el método, ya que su probabilidad es del 3 por 100, lo que no puede aceptarse como pura casualidad.

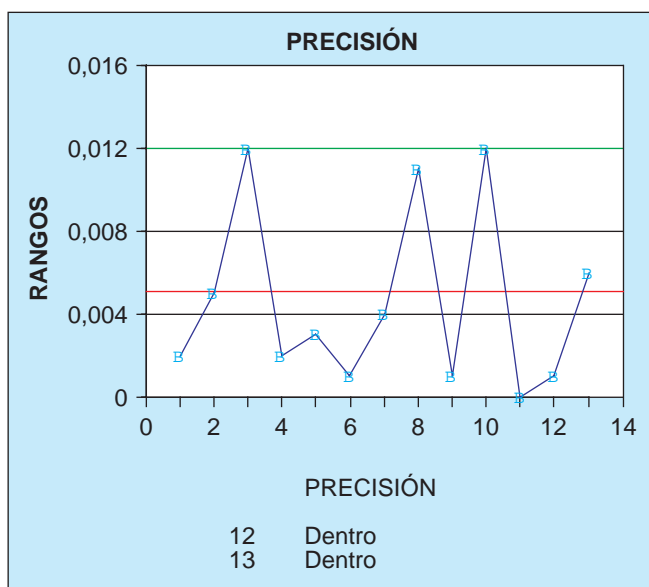
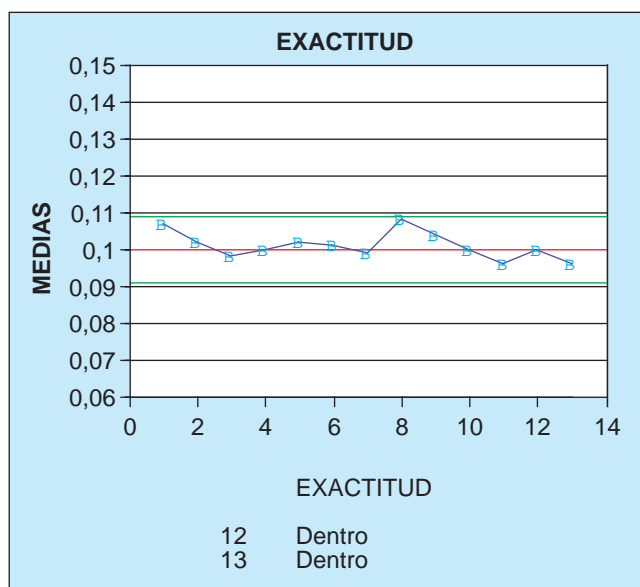
En el caso de la figura 1, se observan los gráficos obtenidos para el hierro por la técnica ICP. Todos los valores entran en el rango fijado, tanto en exactitud como en precisión, mostrando una situación bajo control del método.

A modo explicativo cabe destacar el modelo realizado para el cadmio (analizado por AA-CG), en cuya evolución se observan las siguientes situaciones:

- En algunos de los casos, los gráficos de *exactitud* presentaron bien puntos fuera de control por exceso, o bien cambios bruscos de nivel, indicando una pérdida de calidad.

FIGURA 1. Registro final: Control por patrones del hierro.

N.º	FECHA	ANALISTA	MEDIA	RANGO	
1	23-oct	MC	0,107	0,002	Analito: Hierro Método de análisis: ICP. Unidades: ppm. Valor de referencia: 0.1 ppm. Fecha: 23/10/96 - 25/11/96 R 0,005 LCSx 0,112 LCSr 0,016 LSSx 0,108 LSSr 0,012 LSIx 0,094 X 0,101 LCIx 0,09
2	24-oct	"	0,102	0,005	
3	30-oct	"	0,098	0,012	
4	30-oct	"	0,1	0,002	
5	6-nov	"	0,102	0,003	
6	6-nov	"	0,101	0,001	
7	7-nov	"	0,099	0,004	
8	18-nov	"	0,108	0,011	
9	19-nov	"	0,104	0,001	
10	21-nov	"	0,1	0,012	
11	22-nov	"	0,096	0	
12	25-nov	"	0,1	0,001	
13	25-nov	"	0,096	0,006	



– En otros casos, los valores por exceso o defecto indicaban, bien un comportamiento errático, o bien existían desviaciones ascendentes de cinco puntos sucesivos, implicando persistencia de calidad precaria.

Estos motivos llevaron a investigar sus causas, ya que se sospechaba de la presencia de errores sistemáticos. En algunos momentos se optó por eliminar valores como medida de mejora de comportamiento de la gráfica, quedando ésta en una situación más cercana a lo normal.

Cuando la nube de puntos se situaba en torno al valor medio, tanto por encima como por debajo, el comportamiento era ideal. En este caso se consideraban fijados los límites de exactitud, que, a su vez, quedaban corroborados por un correcto intervalo de confianza.

Las causas principales por las que se presentaba una inexactitud podían deberse a la mala indentificación de la muestra, seguimiento inexacto de los protocolos, factores erróneos, re-

activos de calidad inferior, mala condición del material de vidrio...

Por ello, las correcciones sugeridas consistieron en una serie de acciones, ya comentadas en el apartado sobre **Auditoría interna**. Otras medidas tomadas fueron la repetición de patrones y tandas de muestras de los días atípicos.

El comportamiento de la *precisión* fue muy estable, ya que los instrumentos funcionaban correctamente. A su vez, los coeficientes de variación hallados se encontraban dentro de los criterios exigidos y eran comparables de un día a otro, mejorándose cada vez.

Observando los gráficos de duplicados, los puntos quedaban delimitados, sugiriendo una calidad normal. También algunos datos quedaron eliminados por el criterio de rechazo, ya que influían negativamente en la precisión, y se revisaron las causas de error aleatorio como posibles equivocaciones de lectura en los instrumentos, errores en la anotación de datos o de los cálculos.

BIBLIOGRAFÍA

1. *Guía para la acreditación de laboratorios que realizan ensayos químicos*. Documento G-CSQ-01. Rev. 1 abril 1994.
2. *Guía para la realización de auditorías internas y revisiones del sistema de calidad en laboratorios*. Documento G-RELE-01. Rev. 0 noviembre 1992.
3. RABASSEDA i FERRER, JOAN: *Procedimientos per assegurar la màxima qualitat dels resultats analítics*. Generalitat de Catalunya. Barcelona, 1993.
4. *Calidad en laboratorios de análisis. Comunidad de Madrid*. Consejería de Salud. Abril 1994.
5. SABATER TOBELLA, JUAN; VILUMARA TORRALLARDONA, ANTONIO: *Buenas prácticas de laboratorio*. Madrid, 1988.
6. *Implantación de los instrumentos analíticos en el sistema de calidad*. Gabinete de Servicios para la Calidad y Escuela de Instrumentación Analítica. Madrid, 1996.
7. *Control de calidad de productos farmacéuticos y cosméticos*. Departamento de Galénica. Facultad de Farmacia UCM.
8. *Presentación de los resultados de los ensayos*. Documento UNE 66-803-89. Julio, 1989.