

Elaboración y aplicación de gráficos de control para el control interno de la calidad del laboratorio de ensayos del Cimab

MSC. DIANA MESA PENÍN

Especialista de Calidad

calidadlab@cimab.transnet.cu

LIC. JOSE ANTONIO ARIAS VERDÉS

Investigador auxiliar

arias@cimab.transnet.cu

Resumen

El control interno de la calidad durante el trabajo cotidiano de un laboratorio, es una actividad que garantiza la confiabilidad en los resultados analíticos informados al cliente y demuestra su competencia técnica con relación a los métodos de ensayo utilizados.

Para realizar el control de calidad intralaboratorio se utilizan diferentes métodos estadísticos. Uno de los más completos es el de Gráficos de Control porque permite conocer el comportamiento histórico de los valores de un determinado ensayo y fijar límites entre los que se deben mover los resultados esperados. En el caso de laboratorios medioambientales, el gráfico de control de rangos es el más utilizado para medir precisión intermedia, ya que permite obtener el porcentaje de variabilidad entre las réplicas. Es por ello que el presente trabajo tuvo como objetivos:

1. Elaborar gráficos de control de rangos para controlar la precisión intermedia de varios ensayos físico-químicos.
2. Aplicar los límites obtenidos a partir de los gráficos elaborados para el control de precisión intermedia de los resultados de estos ensayos.

Como resultado del trabajo se elaboraron doce (12) gráficos para el control de precisión intermedia correspondientes a nueve (9) ensayos, a partir de los datos de muestras duplicadas reportados en 2012 y 2013. Los límites determinados por dichos gráficos de control, se utilizaron para comparar los valores de muestras duplicadas reportados en 2014, obteniéndose resultados adecuados en seis (6) ensayos mientras que tres presentaron desviaciones. Las posibles causas de estas desviaciones se analizaron y se tomaron acciones correctivas para controlar los errores que pudieran estar afectando la realización de estos ensayos.

Abstract

The internal quality control during the daily work lab is an activity that guarantees the reliability in the analytical results reported to the client and demonstrates its technical competence in relation to the assay methods used.

To perform the joint lab quality control, different statistical methods are used. One of the most complete is the Control Graphs because allows to know the historical behavior of the values of a certain assay and to set limits between which the expected results must move. In the case of environmental laboratories, the range control graph is the most used to measure intermediate precision, since it allows to obtain the variability percentage between replicate samples. For that reason the present work had as objectives:

1. *To elaborate range control graphs to check the intermediate precision of several chemical assays.*
2. *To apply the limits obtained from the control graphs the intermediate precision of the results of these assays.*

As a result of the work twelve (12) control graphs for the intermediate precision control corresponding to nine (9) assays were obtained, from the data of duplicate samples reported in 2012 and 2013. The limits determined by these control graphs were used to compare the values of duplicate samples reported in 2014, obtaining adequate results in six (6) assays while three presented deviations. The possible causes of these deviations were analyzed and corrective actions were taken to control the errors that could be affecting the performance of these tests.

Palabras clave

Calidad en laboratorios, gráficos de control, ensayos

Key words

Laboratory quality, control graphs, assays

Introducción

El control interno de la calidad durante el trabajo cotidiano de un laboratorio es una actividad que garantiza la confiabilidad en los resultados informados al cliente y demuestra la competencia técnica de dicho laboratorio con relación a los métodos de ensayo utilizados. Permite, además, calcular los límites de error de las mediciones, manteniéndolos en el nivel especificado por el método desarrollado, así como tener una base estadística para la evaluación de datos, comparación de resultados y toma de decisiones (Barwick, 2016).

Para realizar el control de la calidad intralaboratorio se utilizan diferentes métodos estadísticos. Uno de los más completos es el de Gráficos de Control porque permite conocer el comportamiento histórico de los valores de un determinado ensayo y fijar límites entre los que se deben situar los resultados esperados. Además, proporciona un medio para verificar cambios en la precisión de un proceso analítico, que podría afectar negativamente el resultado. Este método constituye

una herramienta poderosa y simple para el control de calidad diario de la rutina del trabajo analítico. Está basado en que el laboratorio ejecuta muestras de control junto con las muestras de rutina. El material de las muestras de control puede ser soluciones estándar, muestras de prueba reales, muestras en blanco, materiales de control interno y materiales de referencia certificados (Magnusson, 2011).

Si se analiza una muestra en varias ocasiones, no se obtienen resultados idénticos. Se considera admisible que los resultados de cualquier determinación química sigan una distribución normal, con una dispersión teórica de los resultados alrededor del valor medio. Cerca del 95% de todos los resultados deben encontrarse dentro de la media \pm dos (2) veces la desviación estándar (2DS), y el 99,7% de los resultados se encontrarán dentro de la media \pm tres (3) veces la desviación estándar (3DS). Estas propiedades se aplican en la construcción de los gráficos de control (APHA, 2005).

Para el control interno de calidad en los análisis químicos se utilizan diferentes tipos de gráficos en dependencia de las características del ensayo y la matriz de las muestras analizadas:

- gráficos de X
- gráfico de control de la media
- gráficos de control de rangos (r%)
- gráficos de representación de rangos
- gráficos de Cusum

En el caso de laboratorios que se dedican a estudios medioambientales, donde el intervalo de concentraciones en que se pueden mover los posibles valores a obtener para cualquier ensayo es muy amplio, el gráfico de control r% es el más utilizado, ya que permite determinar el porcentaje de variabilidad entre las réplicas. Este tipo de gráfico se establece por acumulación de 20 a 30 resultados de conjuntos duplicados, durante un periodo de tiempo largo. Se calcula la media de la suma de los valores absolutos de las diferencias entre los números de pares duplicados y se determina el porcen-

taje de este valor. El gráfico de control r% sirve, sobre todo, para el propósito del control de la repetibilidad entre réplicas. Cuando este procedimiento se realiza con valores obtenidos durante un período de tiempo se denomina «precisión intermedia» (Funk, Dammann y Donnevert, 2006).

Es necesario señalar que los gráficos de control no pueden ser estáticos, deben ir cambiando en el transcurso del tiempo, ya que constituyen el reflejo de determinadas condiciones existentes en el laboratorio para la realización de un ensayo. Siempre que cambien estas condiciones (variaciones en el método, el analista, el equipamiento y los materiales de trabajo, entre otros), será necesario volver a recalcular los límites de control para que estos sean representativos de la situación en que se desarrolla el ensayo (Magnusson, 2011).

Teniendo en cuenta lo explicado anteriormente, el presente trabajo tuvo como objetivos:

1. Elaborar gráficos de control r%, para controlar la precisión intermedia de varios ensayos que se realizan en el Laboratorio de Ensayos del Cimab
2. Aplicar los límites obtenidos a partir de los gráficos elaborados para el control de precisión intermedia de los resultados de estos ensayos

Materiales y Métodos

Elaboración de gráficos de control r%

Para realizar los gráficos de control de rango se siguió la metodología establecida por el Sistema de Gestión de Calidad del Laboratorio de Ensayos del Cimab (Mesa, Estévez y Beltrán, 2015) y por APHA, 2005. Se tomaron datos de muestras de rutina duplicadas (30 o más valores) obtenidos durante el período comprendido entre enero de 2012 y diciembre de 2013 para los ensayos y matrices que se detallan en la Tabla 1.

Se determinó el valor promedio de cada duplicado y el rango porcentual r% según las fórmulas siguientes:

$$X_m = (X_1 + X_2) / 2$$

$$r\% = 100^* (X_1 - X_2) / X_m$$

Tabla 1. Ensayos seleccionados para elaborar los gráficos de control de precisión intermedia

Ensayo	UM	Intervalo*	Matriz
pH	-	5.5 - 8.5	aguas
pH	-	>8.5	aguas
Conductividad eléctrica	$\mu\text{S cm}^{-1}$	0 - 10 000	agua residual
Conductividad eléctrica	mS cm^{-1}	10 - 200	agua residual
Sólidos totales	mg L^{-1}	-	aguas
Sólidos suspendidos totales	mg L^{-1}	<100	aguas
Sólidos suspendidos totales	mg L^{-1}	100-1000	aguas
Turbidez	NTU	-	agua residual
Fosfatos	mg L^{-1}	-	agua de mar
Nitratos	mg L^{-1}	-	agua de mar
Fósforo total	mg L^{-1}	-	agua residual
Nitrógeno total	mg L^{-1}	-	agua residual

* EN LOS ENSAYOS DONDE NO SE ESPECIFICA EL INTERVALO DE CONCENTRACIONES, LOS RESULTADOS DE MUESTRAS DUPLICADAS SE EVALÚAN EN TODO EL INTERVALO DE TRABAJO.

Donde:

r%: Rango porcentual

X₁ y X₂: valores de las réplicas

Xm: Valor de la media entre las réplicas

Posteriormente se aplicó una prueba de Grubbs al 95% de confianza para eliminar valores furtivos (Grubbs, 1969).

Los valores de r% obtenidos para la serie de datos analizados en cada ensayo, después de eliminar los valores furtivos, se procesaron mediante el programa STATGRAPHICS CENTURION XV para obtener los gráficos de control de rango que representan la precisión intermedia. De estos gráficos se obtuvieron los valores de rango medio porcentual (r_m%), desviación estándar relativa (DSR), límite de advertencia (LAdv.) y límite de Acción (Lac).

Los gráficos se establecen colocando el valor del rango medio porcentual (r_m%) (Valor promedio de todos los rangos individuales calculados) como la línea central. La desviación estándar relativa (DSR) se utiliza para el cálculo de los límites de control (APHA, 2005).

$$L.adv.= r_m \% + 2DSR$$

$$L.ac.= r_m \% + 3DSR$$

Comparación de los valores de muestras duplicadas de 2014 con los límites establecidos por los gráficos de control de rango

Los valores de los límites de advertencia y límites de acción obtenidos a partir de los gráficos de control de rango para cada ensayo, se utilizaron para comparar el comportamiento de los resultados en las muestras de rutina duplicadas realizadas durante todo el año 2014.

Resultados

Elaboración de gráficos de control de rango (r%)

Se elaboraron un total de doce (12) gráficos de control de rango, correspondientes a los nueve (9) ensayos descritos en la Tabla 1 en los intervalos de concentración especificados en dicha tabla, a partir de los datos de muestras duplicadas reportados en el período de enero 2012 a diciembre 2013. En las figuras 1 y 2 se muestran dos de dichos gráficos.

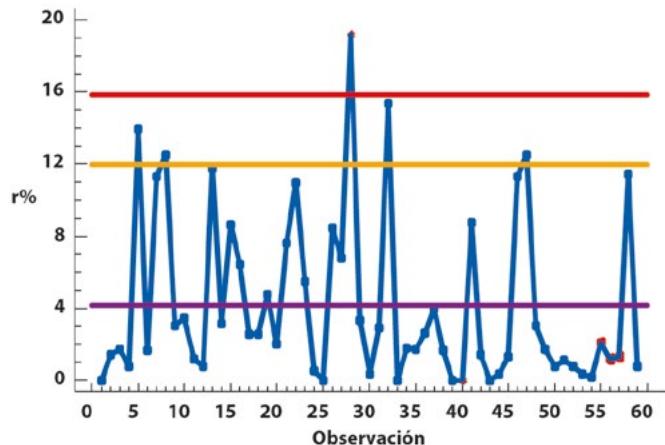
Los gráficos de rango porcentual (r%) se caracterizan porque todos los valores son positivos. La desviación estándar que se determina es relativa (DSR) ya que es porcentual. Entre cero y el límite de advertencia se encuentran los valores que pueden considerarse como «correctos». Entre el límite de advertencia y el límite de acción, los valores obtenidos se consideran «dudosos». Por encima del límite de acción se encuentran los valores que están «fuera de control», es decir, por encima del intervalo de precisión del ensayo (APHA, 2005).

Repetir el ensayo y buscar la causa del error cuando:

1. Se obtiene un valor por encima del límite de acción
2. Se obtienen más de tres valores dudosos de forma consecutiva

Comparación de los valores de muestras duplicadas de 2014 con los gráficos de control

Los valores de muestras duplicadas obtenidos durante el año 2014, se compararon con los límites establecidos en los



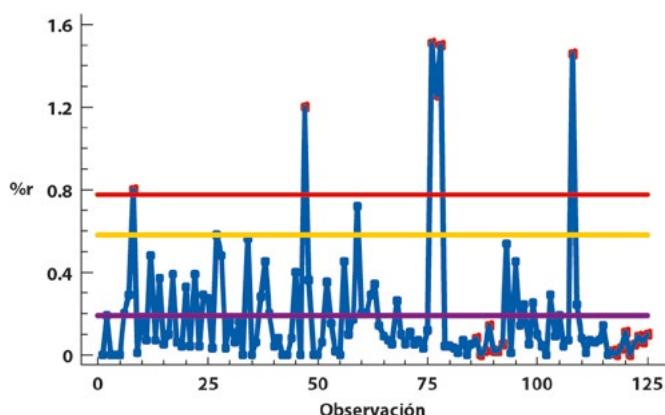
Límite de acción = 15.84 %

Límite de advert. = 11.95 %

Valor medio = 4.18 %

Figura 1 Gráfico de control de precisión intermedia para determinación de Fósforo Total en agua residual.

Para realizar el control de calidad intralaboratorio se utilizan diferentes métodos estadísticos. Uno de los más completos es el de Gráficos de Control porque permite conocer el comportamiento histórico de los valores de un determinado ensayo y fijar límites entre los que se deben mover los resultados esperados.



Límite de acción = 0.78 %

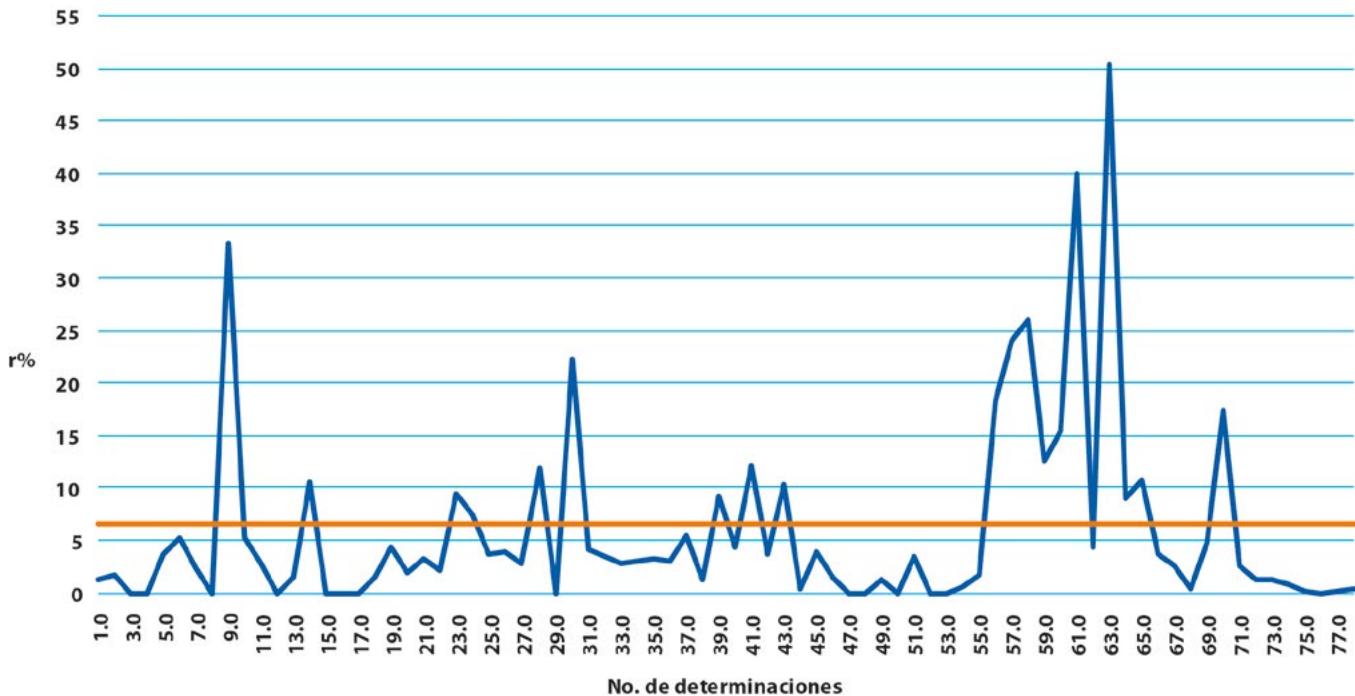
Límite de advert. = 0.58 %

Valor medio = 0.19 %

Figura 2. Gráfico de control de precisión intermedia para la determinación de Conductividad Eléctrica (rango 0-10000 µScm⁻¹).

gráficos de control de rango elaborados, para cada uno de los ensayos estudiados. Los resultados más significativos se muestran en la Figura 3 y en la Tabla 2.

Al comparar los valores de muestras duplicadas con respecto a los límites establecidos por los gráficos de control, se obtuvieron resultados satisfactorios en seis (6) de los nueve



Límite de acción = 6.51 %

Figura 3. Comportamiento de valores de muestras duplicadas para el ensayo de turbidez (2014).

(9) ensayos estudiados: sólidos suspendidos totales, fosfato y nitrato en agua de mar, fósforo total, nitrógeno total y conductividad eléctrica en agua residual. Esto significa que la precisión lograda en estas determinaciones durante el año 2014 se mantuvo bajo control, dentro de los límites establecidos y continúa el comportamiento observado históricamente.

En el caso de los ensayos: pH, turbidez y sólidos totales, los valores de los duplicados fueron variables y en repetidas oportunidades (más de 10% de las mediciones) se obtuvieron valores mayores que los límites de acción. A partir de estos datos, se analizaron las causas que pudieran estar afectando la realización de estos ensayos y se tomaron las siguientes medidas para controlar posibles errores:

- ▶ Para las determinaciones de pH y turbidez, se decidió aumentar la frecuencia de calibración de los equipos de trabajo (pHmetro y turbidímetro)
- ▶ Para sólidos totales, durante el año se presentaron problemas con el equipo (baño termostatado) y con los materiales de trabajo (cápsulas de porcelana). Al comprobar que variaron las condiciones de realización del ensayo, se decidió elaborar nuevos gráficos de control de rango, en los que se incorporaron los valores obtenidos en 2014 a aquellos ya contemplados de 2012 y 2013. De esta forma se obtuvieron nuevos límites de control, más representativos de las condiciones en que se realiza dicho ensayo en la actualidad
- ▶ Se incorporaron los nuevos valores de los límites de control, en las hojas de cálculo individuales que se realizan en el laboratorio para determinar las concentraciones de las muestras de rutina en cada ensayo estudiado. Esto permite al analista controlar directamente la precisión del ensa-

yo que realiza, así como rechazar los valores incorrectos y volver a repetir la medición cuando sea necesario

Conclusiones

1. Se elaboraron doce (12) gráficos para el control de precisión intermedia de nueve (9) ensayos a partir de datos de muestras de rutina duplicadas realizados en el período 2012-2013
2. El establecimiento de gráficos de control de rango permitió controlar el comportamiento de la precisión intermedia en los ensayos estudiados durante 2014
3. De los nueve (9) ensayos analizados, seis (6) se mantuvieron bajo control, sin cambios significativos en el comportamiento histórico de los resultados: sólidos suspendidos totales, fosfato y nitrato en agua de mar, fósforo total, nitrógeno total y conductividad eléctrica en agua residual
4. En tres (3) de los ensayos estudiados en 2014, se detectaron desviaciones en los límites establecidos: pH, turbidez y sólidos totales
5. Se analizaron las posibles causas de las desviaciones de los límites, tomándose acciones correctivas para evitar su repetición en el futuro

Recomendaciones

1. Elaborar los gráficos de control de precisión intermedia para el resto de los ensayos que se realizan en el Laboratorio de Ensayos del Cimab
2. Mantener el control de calidad de los resultados de los ensayos mediante los gráficos de control de rango elaborados, para detectar posibles desviaciones y tomar las medidas apropiadas para evitarlas cuando ocurran

Tabla 2. Comparación de valores de duplicados de muestras de rutina, obtenidos en 2014 respecto a límites establecidos en gráficos de control de rango

Ensayo	X ₁	X ₂	Xm	r%	r _m (%)	Ladv (%)	Lac (%)
Sólidos Suspensidos Totales (valores menores de 100 mg L ⁻¹)	7.0	6.0	6.5	15.4			
	6.0	5.0	5.5	18.2			
	7.0	6.0	6.5	15.4			
	7.0	6.0	6.5	15.4			
	65.0	63.0	64.0	3.1			
	62.0	56.0	59.0	10.2			
	75.0	73.0	74.0	2.7	10.68	26.13	33.87
	43.0	40.0	41.5	7.2			
	28.0	25.0	26.5	11.3			
	35.0	35.0	35.0	0.0			
	14.0	11.0	12.5	24.0			
	97.0	94.0	95.5	3.1			
	107.0	98.0	102.5	8.8			
Valores fuera de control: 0.0%							
Nitrato en agua de mar (mg L ⁻¹)	1.50	1.46	1.48	2.23			
	0.71	0.70	0.71	0.85			
	25.25	25.25	25.25	0.00			
	0.31	0.31	0.31	0.00			
	0.48	0.48	0.48	0.42			
	0.62	0.58	0.60	6.67			
	0.33	0.31	0.32	5.97			
	1.72	1.67	1.70	2.77	2.78	9.98	13.58
	1.12	1.07	1.09	4.66			
	14.62	13.73	14.18	6.28			
	0.38	0.35	0.36	6.88			
	2.81	2.76	2.79	1.54			
	0.38	0.35	0.36	6.88			
	0.63	0.54	0.58	16.47			
Valores fuera de control: 4.8%							
Sólidos totales (mg L ⁻¹)	376.00	368.00	372.00	2.15			
	632.00	614.00	623.00	2.89			
	420.00	398.00	409.00	5.38			
	326.00	314.00	320.00	3.75			
	1032.00	1020.00	1026.00	1.17	2.06	5.22	6.80
	150.00	146.00	148.00	2.70			
	65.00	62.00	63.50	4.72			
	68.00	65.00	66.50	4.51			

Tabla 2. Comparación de valores de duplicados de muestras de rutina, obtenidos en 2014 respecto a límites establecidos en gráficos de control de rango (continuación)

Ensayo	X ₁	X ₂	Xm	r%	r _m (%)	Ladv (%)	Lac (%)
Sólidos totales (mg L ⁻¹)	32.00	30.00	31.00	6.45			
	40.00	36.00	38.00	10.53			
	36.00	32.00	34.00	11.76			
	292.00	288.00	290.00	1.38			
	485.00	482.00	483.50	0.62			
	460.00	452.00	456.00	1.75			
	98.00	95.00	96.50	3.11			
	512.60	504.00	508.30	1.69			
	376.0	310.00	343.00	19.24	2.06	5.22	6.80
	136.00	130.00	133.00	4.51			
	68.00	64.00	66.00	6.06			
	94.00	92.00	93.00	2.15			
	1062.00	996.00	1029.00	6.41			
	416.00	412.00	414.00	0.97			
	436.00	430.00	433.00	1.39			
Nitrógeno Total Kjeldahl agua residual (mg L ⁻¹)	514.00	500.00	507.00	2.76			
	136.00	132.00	134.00	2.99			
Valores fuera de control: 11.1 %							
47.71	45.29	46.50	5.20				
166.92	166.39	166.66	0.32				
6.32	5.51	5.92	13.69				
35.35	33.06	34.21	6.69				
14	14	14.00	0.00				
13	13	13.00	0.00				
0.54	0.27	0.41	66.67				
52	51	51.50	1.94				
117	115	116.00	1.72				
0.54	0.27	0.41	66.67	4.71	13.56	17.98	
15.19	14.11	14.65	7.37				
31	30	30.50	3.28				
11	11	11.00	0.00				
12	11	11.50	8.70				
167.46	165.72	166.59	1.04				
12.63	11.96	12.30	5.45				
13	12	12.50	8.00				
163.43	160.88	162.16	1.57				
55	54	54.50	1.83				

Tabla 2. Comparación de valores de duplicados de muestras de rutina, obtenidos en 2014 respecto a límites establecidos en gráficos de control de rango (continuación)

Ensayo	X ₁	X ₂	X _m	r%	r _m (%)	L _{adv} (%)	L _{ac} (%)
Nitrógeno Total	19	16	17.50	17.14			
Kjeldahl agua residual (mg L ⁻¹)	169	164	166.50	3.00	4.71	13.56	17.98
	7.86	7.73	7.80	1.67			

Valores fuera de control: 9.1 %

* LOS VALORES SUBRAYADOS SON LOS QUE EXCEDEN LOS LÍMITES DE ACCIÓN

Referencias

- APHA. (2005). *Standard Methods for the examination of water and waste water*. Part 1020. Quality Assurance. 21th Ed.
- BARWICK, V. (2016). *Eurachem/ CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation*. 3rd ed. ISBN 978-0-948926-32-7. Available from www.eurachem.org.
- FUNK, W., DAMMANN, V. y DONNEVERT, G. (2006). *Quality assurance in analytical chemistry. Applications in Environmental, Food and Materials Analysis, Biotechnology and Medical Engineering*. 2nd revised Edition. ISBN: 978-3-527-31114-9 Wiley Online library. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527609444>.
- GRUBBS, FRANK. (1969). *Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples*. Technometrics. *Technometrics*, Vol. 11, No. 1. 11 (1): 1-21
- MAGNUSSON, B. (2011). *Report TR569. Internal Quality Control-Handbook for Chemical Laboratories*. Ed. 4. 2011. Available from: www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm
- MESA, D., ESTÉVEZ, D y BELTRÁN, J. (2015). *Procedimiento P-14. Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo. Sistema de Gestión de Calidad Laboratorio de Ensayos Cimab*. 4ta Ed. ■

*Imagen ilustrativa.*