

ASPECTOS GENERALES DE LA CALIDAD EN QUÍMICA ANALÍTICA

La Calidad se puede definir como “el conjunto de características, propiedades, atributos o capacidades de una entidad, que la hacen mejor, igual o peor que otras entidades del mismo tipo”. Asimismo, y desde un punto de vista práctico la calidad comprende “todas las características que la capacitan para satisfacer las necesidades específicas o implícitas impuestas por el cliente o la legislación”.

Un laboratorio de análisis químico corresponde a la entidad, y puede pertenecer a un organismo gubernamental (municipio, universidad, etc.) o privado (fábrica)

Para llevar a cabo la tarea son necesarias las comparaciones a través de los indicadores de calidad, los que a su vez pueden ser cuali y cuantitativos.

Por entidad entendemos: productos, servicios, sistemas.

La calidad puede ser interna o externa. La primera corresponde a la planificada y alcanzada por un laboratorio mientras que la segunda le pertenece al “cliente” y es la requerida o eventualmente percibida.

La calidad interna (analítica) tiene varios componentes (en orden jerárquico): 1) Calidad de los resultados; 2) Calidad de los procesos de medida químicos (PMQs); 3) Calidad del trabajo y su organización; 4) Calidad de las herramientas analíticas; 4a) Metodológicas (calibración); 4b) Materiales (instrumental).

CONCEPTO INTEGRAL DE TRAZABILIDAD

Definición: *Habilidad para trazar (rastrear, conocer) la historia, aplicación y ubicación de un ítem (entidad, actividad) por medio de identificaciones registradas. Por ítem entendemos, producto, proceso, metodología, servicio, organización.*

En forma genérica podemos decir que la trazabilidad es un concepto “abstracto” y equivale a otros conceptos habituales como:

1. Honestidad en el campo social
2. Rentabilidad en el campo económico
3. Calidad del proceso de medida y los resultados generados

Este último concepto está vinculado directamente con la Química Analítica ya que se han introducido a los laboratorios analíticos en los sistemas de calidad internacional para el reconocimiento mutuo de los resultados de laboratorios diferentes.

La calidad no tiene relación con emplear métodos oficiales o estándares. Es necesario proceder a la validación de la metodología que consiste en “demostrar” que un resultado producido por una metodología es: confiable, reproducible y apropiado para la aplicación requerida. Además, la aplicación de un buen método no garantiza su calidad, la cual debe ser probada.

El enfoque está orientado hacia:

Producto: Historia de la producción, origen de los materiales, piezas, etc.

Calibración: Relación de equipos con estándares nacionales, internacionales, primarios, constantes o propiedades físicas básicas, materiales de referencia.

Adquisición de datos: Generación de datos y cálculos en el bucle de calidad lo que conduce a los requerimientos de calidad para la entidad.

TIPOS DE ESTÁNDARES Y SU TRAZABILIDAD

En el ámbito de las medidas químicas (relevantes al análisis químico) los estándares pueden ordenarse de acuerdo a su significado relativo:

1. Estándares básicos: coinciden con las unidades básicas del sistema internacional (SI): tiempo (segundo); longitud (metro); corriente eléctrica (amperio); temperatura (°K); cantidad de sustancia (mol); masa (Kg); intensidad lumínica (candela). Nos interesan particularmente las unidades de masa y cantidad de sustancia. El mol que es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas, iones electrones y otras partículas o grupos específicos de partículas) como las contenidas en 0,012 Kg del isótopo carbono-12 (C-12).

2. Estándares químicos: que son el vínculo entre los estándares básicos y los químicos analíticos usados en la práctica. El C-12 es un estándar químico, relacionado con el mol y usado para el cálculo del resto de los pesos atómicos, que son los estándares químicos más ampliamente usados.

3. Estándares químico-analíticos: En la práctica son los que se emplean por lo que merecen una consideración especial.

ESTÁNDARES (PATRONES) QUÍMICO-ANALÍTICOS

Estos estándares son tangibles y se obtienen desde el comercio. Son sustancias químicas (puras, mezclas naturales o artificiales) de amplio uso en química analítica. Existen dos grandes tipos: primarios y secundarios.

Primarios: Son sustancias estables y homogéneas con propiedades bien establecidas (pureza y concentración de especies). Se relacionan con los estándares químicos a través de la trazabilidad.

Secundarios: denominados también de trabajo. Se emplean cuando no es posible hacerlo con un primario, pero se debe establecer un vínculo de trazabilidad a través de la experimentación.

De acuerdo con la naturaleza, propósito y agente de certificación, los estándares químico analíticos se clasifican en:

1. Materiales de referencia (MRs): Tienen propiedades físicas o fisicoquímicas bien conocidas y se usan en especial para calibrar instrumental. Los filtros de holmio (Ho) y didimio para calibrar espectrofotómetros UV-Vis. Las pesas de transferencia para calibración de balanzas se incluyen en este grupo.

2. Sustancias puras o mezclas: Materiales de alta pureza certificada, cuyas propiedades físicas, fisicoquímicas o químicas les permite usarlos para calibración o estandarización de un instrumento, determinación de analitos o estandarización de estándares secundarios. Muchos de ellos pueden emplearse como MRs y si tienen una propiedad o concentración de analito certificada por una institución nacional o internacional competente, como MRCs. El dicromato de K y el iodato de K son ejemplos de estas sustancias.

3. Materiales de Referencia Certificados (MRCs): Pueden ser sustancias puras comerciales, naturales o naturales modificadas, que han sido certificadas por organismos nacionales o internacionales reconocidos (NIST-BCR – ASTM – AOAC – BSI). Corresponden a los CRMs, las sustancias puras formuladas por fabricantes con fines comerciales (MERCK – FLUKA, etc.) que son aprobadas por una de las instituciones antes mencionadas vía pruebas de homogeneidad y análisis. Las sustancias naturales con o sin fortificación, que intentan ser lo más parecido posible a las muestras, se denominan materiales de referencia tipo matriz. Se los emplea para evaluar PMQ, aunque pueden usarse también para estandarizar una respuesta instrumental.

ERRORES EN QUÍMICA ANALÍTICA

Es claro que cualquier resultado en química y particularmente en Química Analítica Cuantitativa carece de valor, si el mismo no es acompañado por alguna estimación del error.

Existen tres tipos de errores según su magnitud, sentido, causa que lo provoca y la referencia que se toma para establecer las diferencias que implican. Ellos son: aleatorios, sistemáticos y crasos. Veamos cada uno con más detalles.

Los errores crasos, son debidos a causas como: contaminación de reactivos supuestamente puros; pérdida accidental de muestra; ruptura de un instrumento; medidas erróneas de volúmenes, masas, etc. Ellos son detectados muy fácilmente y no hay otra alternativa que eliminarlos o en su defecto realizar nuevamente la experimentación.

Los otros dos tipos de errores pueden visualizarse mejor con una situación experimental real. Cuatro estudiantes realizan un experimento en el cual exactamente 10 mL de NaOH exactamente 0,1 M, es titulado con exactamente 10 mL de HCl 0,1 M. Cada estudiante realiza cinco réplicas cuyos resultados se muestran en la Tabla 1.

Los resultados obtenidos por el estudiante A tienen dos características muy importantes: 1) los resultados están muy próximos por lo que podríamos decir que el experimento es reproducible. 2) sabemos que el resultado correcto es 10 mL, por lo que estos resultados son algo altos. Es decir, los resultados tienen muy baja dispersión, pero la media está algo alejada del valor real.

Para el estudiante B en cambio, el valor medio (10,00 mL) que se corresponde con el real y decimos que es exacto, sin embargo, los datos están muy dispersos en torno a la media.

El caso C, con media 9,62 mL, presenta mucha dispersión y un valor medio alejado del verdadero.

El caso D, con media 10,00 mL tiene una media igual al valor real y con poca dispersión de los valores.

Tabla 1. Visualización de errores aleatorios y sistemáticos. Entre paréntesis valor medio.

A (10,64 mL)	10,8	Preciso Inexacto
	10,7	
	10,9	
	10,8	
	10,0	
B (10,00 mL)	9,5	Exacto Impreciso
	10,5	
	10,0	
	9,5	
	10,5	
C (9,62 mL)	10,0	Inexacto Impreciso
	9,5	
	10,5	
	8,8	
	9,3	
D (10,00 mL)	10,1	Exacto Preciso
	9,9	
	10,0	
	9,9	
	10,1	

Es evidente entonces que aparecen dos tipos de errores, uno que produce valores en ambos lados del valor medio de cada grupo de datos en forma simétrica y que se conocen como errores aleatorios (indeterminados). Son los que afectan a la propiedad analítica del experimento llamada precisión (o su reproducibilidad).

El otro error que causa a los resultados a desviarse en un mismo sentido (más alto en este caso), son los errores sistemáticos (también llamados bias) que se producen en un sentido y evidentemente afectan a la propiedad analítica exactitud dado que miden el alejamiento en más o menos del valor real.

La ISO define la exactitud como “el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado (valor certificado)”. Es decir, un resultado individual puede estar afectado por errores aleatorios o sistemáticos. En el caso B, cuatro de los cinco resultados muestran inexactitud. Sin embargo, el promedio (10,00 mL) es muy exacto. Esto indicaría que la inexactitud de los resultados individuales se debe a errores aleatorios y no a sistemáticos. En cambio en el caso A, la inexactitud puede deberse a errores sistemáticos dada la excelente precisión de los resultados.

En la Figura se puede observar claramente la diferencia entre precisión y exactitud

