

La acreditación de los laboratorios de la Consejería de Sector Primario y Soberanía Alimentaria: Apostando por la calidad

Hernández Brito, Idaira; Fernández Vera, Juan Ramón; Hernández Santana, Rosa; Benito Hernández, Purificación. Servicio de Laboratorios Agroalimentario y Fitopatológico. Cabildo de Gran Canaria. Consejería de Sector Primario y Soberanía Alimentaria

Introducción

El agua para uso agrícola en Canarias es un recurso limitado, tanto por su calidad agronómica, como por sus precios de mercado que actúan como un factor limitante en la rentabilidad de las explotaciones agrícolas. Por ello, el sector agroalimentario precisa evaluar continuamente, y con rigor, el binomio calidad-precio del agua utilizada como parte de una gestión eficiente del riego.

Además, como distintos cultivos precisan de distinta calidad de agua, un estudio previo de la idoneidad de una determinada fuente necesita de análisis físico-químicos fiables para valorar su utilidad, por lo que disponer de laboratorios competentes que garanticen los resultados y den

confianza a los clientes es una demanda solicitada por agricultores y por instituciones como GlobalG.A.P. o AENOR que recomiendan realizar análisis de agua en laboratorios acreditados.

Como apoyo a la agricultura de Gran Canaria, los laboratorios de la Consejería de Sector Primario y Soberanía Alimentaria del Cabildo de Gran Canaria han implantado la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 en la matriz de aguas continentales, donde entran la mayoría de las aguas para uso agrícola, con número de expediente 1119/LE:2013, dando respuesta a las necesidades analíticas de un sector dentro de un mercado cada vez más competitivo.

¿Qué es la Acreditación?

La acreditación es el proceso mediante el cual una organización independiente, y con autoridad para ello, evalúa a una entidad que presta un servicio y le otorga un reconocimiento formal de su capacidad técnica.

Los organismos de acreditación son los encargados de comprobar, mediante evaluaciones independientes e imparciales, la competencia de los laboratorios.

La Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) es el organismo designado por la Administración Española para establecer y mantener el sistema de acreditación a nivel nacional, de acuerdo a normas internacionales, siguiendo en todo momento las políticas y recomendaciones establecidas por la Unión Europea.

Entre las ventajas que supone la acreditación, cabe destacar las siguientes:

- Proporciona un reconocimiento de la competencia técnica de la organización acreditada.
- Permite trabajar con sectores y actividades donde la acreditación es un requisito recomendado u obligatorio.
- Ofrece confianza a los clientes.
- Los ensayos analíticos realizados tienen un reconocimiento internacional.
- Potencia la necesidad de mejora continua.

La norma: UNE-EN ISO/IEC 17025:2005

En el caso de laboratorios de ensayo y calibración, la norma a aplicar es la UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.”

La acreditación supone implantar un Sistema para la Gestión de la Calidad (comparable

al establecido por la norma UNE-EN ISO/IEC 9001) y una evaluación continua de la competencia técnica del laboratorio que asegure unos resultados técnicamente válidos.

Los requisitos de la Gestión de la Calidad y los requisitos técnicos son los siguientes:

Requisitos de gestión	Requisitos técnicos
Organización	Generalidades
Sistema de Gestión de la Calidad	Personal
Control de documentos	Instalaciones y condiciones ambientales
Revisión de solicitudes, ofertas y contratos	Métodos de ensayo y validación
Subcontratación de ensayos y calibraciones	Equipos
Compra de servicios y suministros	Trazabilidad de las medidas
Servicio al cliente	Muestreo
Reclamaciones	Manipulación de objetos de ensayo
Control de trabajos de ensayo no conformes	Aseguramiento de la calidad
Mejora	Informe de los resultados
Acciones correctivas	
Acciones preventivas	
Control de los Registros	
Auditorías internas	
Revisiones por la dirección	

A lo largo de dos años, el laboratorio de aguas ha realizado las tareas necesarias para implantar la norma UNE-EN ISO/IEC 17025, lo que ha supuesto un intenso trabajo para documentar todos los procedimientos realizados en el trabajo diario, por ejemplo: admisión de muestras, gestión de compras, control de incidencias, auditorías internas, formación de personal, aseguramiento de la calidad, calibraciones y manejo de equipos, validación de métodos analíticos, etc.

A modo de resumen, los pasos a seguir para realizar la implantación de un sistema de calidad se muestran en el siguiente esquema:



Figura 1: Esquema de planificación para implantar un sistema de calidad

La norma: UNE-EN ISO/IEC 17025:2005

En definitiva, el hecho de entregar un resultado acreditado a un cliente requiere evidenciar una trazabilidad completa de dicha medida; esto significa que todos los eslabones del proceso están debidamente contrastados y minuciosamente documentados. Así, para poder validar un resultado analítico necesitamos tener, a modo de resumen, los siguientes puntos controlados:

Balanza y material volumétrico utilizado (pipetas, matraces, buretas, etc.) debidamente verificadas y/o calibrados por el propio laboratorio o por una entidad externa cualificada reconocida por ENAC.

Uso de patrones certificados trazables frente a patrones internacionales.

Control de las calibraciones de equipos y mantenimientos programados.

Evaluación de los controles diarios con reglas documentadas de aceptación y rechazo de series analíticas.

Cualificación documentada del personal que interviene en los ensayos.

Registro trazable de todas las operaciones realizadas (analistas que han intervenido, materiales y equipos, etc.)

Registro y almacenamiento de resultados primarios obtenidos.

Control de todos los requisitos de Gestión para la Calidad.

Además, periódicamente son obligatorias auditorías internas y externas (ENAC) para comprobar que el sistema sigue bajo control. Toda la documentación y registros obtenidos en el laboratorio (hasta un periodo de los últimos 5 años) podrán ser solicitados y evaluados por los auditores responsables para realizar un informe que, en el caso de las auditorías externas, será evaluado posteriormente por una comisión de expertos de ENAC, la cual decidirá si el laboratorio continúa con la competencia necesaria para continuar acreditado en la norma UNE-EN ISO/IEC 17025.

Validación de los métodos de análisis

Un aspecto central en la acreditación de un laboratorio de ensayo es la validación de los métodos analíticos que utilizará para asegurar que producen resultados válidos y coherentes con el objetivo previsto.

La validación consiste en la confirmación mediante examen y aportación de evidencias objetivas que demuestren el cumplimiento de ciertos requisitos para el uso del método analítico, utilizándose para ello una serie de pruebas normalizadas y evaluables experimentalmente.

La información más importante a obtener en este proceso es la determinación de la especificidad/selectividad, estabilidad, límite de detección y cuantificación, precisión y exactitud, rango de trabajo e incertidumbre de la medición del método utilizado.

A continuación se expone, a modo de ejemplo, el caso práctico de validación del método de cloruro llevado a cabo en el laboratorio de aguas. El procedimiento de ensayo utilizado es el PNT-AGU.04 "Análisis de Cloruros, Nitratos y Sulfatos por Cromatografía Iónica en Aguas Continentales" para un rango de trabajo de 10-1000 mg/L.

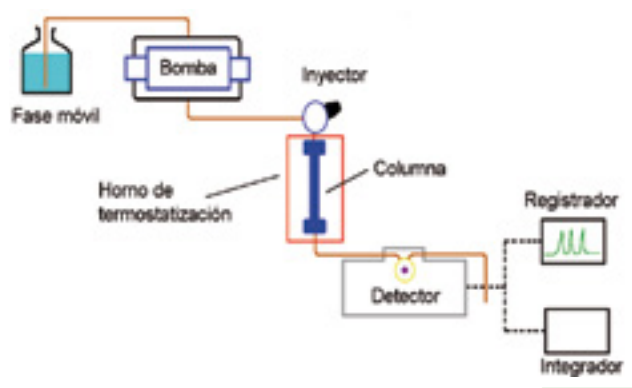
Validación de los métodos de análisis

De entre todos los parámetros obtenidos en la validación, detallamos el estudio de la precisión y exactitud en condiciones de reproducibilidad y cálculo de la incertidumbre utilizando materiales de referencia internacionales certificados y muestras reales.

Los ensayos se realizaron en distintos días, con la participación de diferentes analistas, utilizando un cromatógrafo iónico así como todos los medios existentes en el laboratorio para el normal desarrollo de los ensayos, con el objeto de incluir en estos las fuentes de variabilidad existentes.



Figura 2: Cromatógrafo iónico, esquema de funcionamiento



Para los cálculos, el número de medidas exigido ha sido de un mínimo de 10. En la tabla 2 aparecen los resultados de precisión que fueron obtenidos en condiciones de reproducibilidad:

Tabla 1: Cloruro, resultados en condiciones de reproducibilidad

Tipo Patrón	SF1	MR	RTC	ERM	SF2	SF3
Código laboratorio	1.19897.0500	CRANBERRY-05	QC1175-1KT	CA015a	1.19897.0500	1.19897.0500
Valor certificado (mg/L)	16,9	35,4	85,4	247	520	1018
Promedio obtenido (mg/L)	17,1	35,5	83,2	249	518	1020
STD (mg/L)	0,30	0,53	1,11	3,80	11,7	26,6
RSD (%)	1,8	1,5	1,3	1,5	2,3	2,6

Además se utilizaron muestras de rutina para incluir la componente de la matriz en el valor final de la incertidumbre.

Validación de los métodos de análisis

La exactitud se define como el grado de concordancia entre el resultado de la medición y el valor de referencia aceptado. El parámetro

utilizado para evaluar el sesgo es el Índice de Compatibilidad, definido como:

Donde:

$$IC = \frac{|V_C - V_M|}{\sqrt{U_p^2 + \frac{S_{VM}}{\sqrt{n}}}} \leq 2$$

V_C : valor certificado

V_M : valor medio obtenido

U_p^2 : incertidumbre del material de referencia

S_{VM} : desviación de las medidas realizadas

n : número de medidas

En los casos donde el IC sea > 2 , el sesgo debe ser tenido en cuenta en la incertidumbre global.

Tabla 2: Cloruro, sesgo obtenido

Valor certificado (mg/L)	Valor obtenido (mg/L)	IC
16,9	17,1	-0,235
35,4	35,5	-0,185
85,4	83,2	1,763
247	249	-0,445
520	518	0,211
1018	1020	-0,111

Además, para evaluar el sesgo, el laboratorio participa en programas nacionales contrastados de intercomparación con otros laboratorios. El criterio empleado para realizar esta comparación es el “Z score”, que es el cociente entre la diferencia del valor asignado en el ejercicio y el valor dado por el laboratorio y la desviación de los resultados obtenidos en el ejercicio.

Se puede establecer una evaluación de la calidad de las medidas del laboratorio en función del valor de Z obtenido como: fuera de control, aceptable, destacable o excelente.

Los resultados obtenidos a lo largo de varios años para el caso del cloruro se detallan a continuación:

Validación de los métodos de análisis

Fecha	Programa	Resultado	Valor diana	Z' score	Evaluación
05/2012	IELAB	128	131	-0,23	Excelente
11/2012	QUALINOVA	40,9	42.1	-0,25	Excelente
04/2013	QUALINOVA	48,3	47.2	0,23	Excelente
05/2013	IELAB	48,2	47.1	0,20	Excelente
06/2013	G.S.C.	85,3	84.0	0,16	Excelente
11/2013	G.S.C.	21800	21500	0,15	Excelente
12/2013	QUALINOVA	190	192	-0,13	Excelente
03/2014	QUALINOVA	212	213	-0,05	Excelente
07/2014	IELAB	54.5	53.1	0.24	Excelente
11/2014	G.S.C.	20500	20400	0.04	Excelente
11/2014	G.S.C.	61.8	65.0	-0.50	Destacable
01/2015	QUALINOVA	125	127	-0.14	Excelente
05/2015	IELAB	120	117	0.20	Excelente
05/2015	G.S.C.	109	110	-0.08	Excelente

Como se observa, los valores de Z score son calificados como excelentes y permiten comprobar que el sesgo es razonable y aceptable.

El laboratorio integra estos ejercicios dentro de un Programa de Control de Calidad que incluye los controles de calidad internos realizados en cada serie analítica para cada uno de los parámetros acreditados, lo que permite evaluar la competencia del laboratorio de forma continua, evidenciando que los resultados analíticos

obtenidos están bajo un estricto control y pueden ser entregados al cliente con total garantía.

Un requisito fundamental del proceso de validación es establecer la incertidumbre de medida del método de ensayo. Esta incertidumbre de medida viene definida como: “Estimación que caracteriza el intervalo de valores en el que se sitúa, generalmente con una alta probabilidad dada, el valor verdadero de la magnitud medida” (UNE-EN 30012-1, 3.7: 1994).

Validación de los métodos de análisis

Para el cálculo de Incertidumbre Típica Combinada (U , $k = 2$) se ha utilizado el siguiente criterio:

$$U = 2 \times \sqrt{U_{\text{patrón}}^2 + U_{\text{Método}}^2 + U_{\text{Muestras}}^2 + U_{\text{Corrección}}^2}$$

Donde:

$U_{\text{Patrón}}$:	Incertidumbre del material de referencia	$U_{\text{Patrón}} = \frac{U_{\text{Mat R f}}}{k}$ (k indicado en la material de referencia)
$U_{\text{Método}}$:	Incertidumbre de la precisión en condiciones de reproducibilidad	$U_{\text{Método}} = \frac{S_{\text{Método}}}{\sqrt{n}}$ (n número de repeticiones)
U_{Muestras} :	Incertidumbre de la precisión en condiciones de repetibilidad	$U_{\text{Muestras}} = \frac{S_{\text{Muestras}}}{\sqrt{n}}$ (n número de repeticiones)
$U_{\text{Corrección}}$:	Incertidumbre debida al sesgo	$U_{\text{Corrección}} = \frac{ V_C - V_M }{\sqrt{3}}$

Asumiendo una distribución normal y un factor de cobertura $k=2$ para un 95% de probabilidad, los valores de incertidumbres

obtenidos en los ensayos detallados anteriormente se expresan en la siguiente tabla:

Tabla 4: Cloruro, incertidumbre obtenida

Valor certificado (mg/L)	17,0	35,4	85	247	520	1018
U ($k=2$, mg/L)	1	2	6	20	40	80

Alcance de acreditación

El procedimiento anterior se ha realizado con los demás parámetros bajo el alcance de la acreditación obteniendo resultados similares. El alcance de la acreditación se resume en la siguiente tabla:

Tabla 5: Alcance de acreditación

Determinación	Método	Rango	Unidades
Alcalinidad	Valoración potenciométrica	50-800	mg CaCO ₃ /L
pH	Potenciometría	3-11	ud pH
Conductividad (25°C)	Electrometría	147-20000	μS/cm
Aniones			
Cloruros	Cromatografía iónica	10-1000	mg/L Cl ⁻
Nitratos	Cromatografía iónica	5-500	mg/L NO ₃ ⁻
Sulfatos	Cromatografía iónica	5-500	mg/L SO ₄ ²⁻
Metales disueltos			
Sodio	ICP-OES	10-1000	mg/L Na
Potasio	ICP-OES	1-100	mg/L K
Calcio	ICP-OES	5-500	mg/L Ca
Magnesio	ICP-OES	5-500	mg/L Mg

La implantación del sistema de calidad ha mejorado la gestión del servicio analítico ofrecido a los agricultores: trazabilidad de las medidas, mayor definición y exigencia en las compras, control de almacén, programación del trabajo, control de mantenimiento de equipos, mejora en la atención al público, etc.

Además, las analíticas bajo la marca ENAC que ofrece el laboratorio han incrementado su valor ya que, gracias a los acuerdos y compromisos

de cooperación de ENAC, se garantiza la validez internacional de los análisis.

El Servicio de Laboratorios Agroalimentario y Fitopatológico de la Consejería de Sector Primario y Soberanía Alimentaria pretende ampliar el alcance de esta acreditación inicial, introduciendo otras matrices como material vegetal, suelos, vinos, etc., con el fin de prestar un servicio competente y de confianza al sector agroalimentario de Gran Canaria.

Bibliografía

- Norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración
- CGA-ENAC-LEC “Criterios Generales para la acreditación de Laboratorios de Ensayo y Calibración según Norma UNE-EN ISO/IEC 17025”.
- G-ENAC-09 “Guía para la expresión de la incertidumbre en los ensayos cuantitativos”.
- G-ENAC-14 “Guía sobre la participación en programas de intercomparación”.
- Validación metodológica y cálculo de incertidumbres. José Ángel Cocho de Juan Joaquín González Revaldería (2009).
- UNE-EN 30012-1:1994: Requisitos de aseguramiento de la calidad de los equipos de medida. Parte 1: sistema de confirmación metrológica de los equipos de medida.
- Thompson M., Ellison S. R. L., Wood R. (2002). Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. *Pure & Appl. Chem.* 74, 835-855.
- Miller J. C., Miller J. N. (2002). Estadística para química analítica, 4ª ed. Prentice Hall, Madrid, España.