

21143
Zej
1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
E N E P - ACATLAN



DETERMINACION DE LA PRECISION Y EXACTITUD EN
UN LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD PARA
LA INDUSTRIA DE LOS FERTILIZANTES.

TESINA

Que para obtener la Especialidad en
CONTROL DE CALIDAD

Presenta el

Ing. Miguel Antonio Sandoval Villagómez

1987

TESIS CON
FALSA FE ORIGINAL



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	Pág.
1.0 <u>OBJETIVO</u>	3
2.0 <u>RESUMEN</u>	5
3.0 <u>NOMENCLATURA</u>	7
4.0 <u>RELACION DE FIGURAS Y APENDICES</u>	9
5.0 <u>INTRODUCCION</u>	12
6.0 <u>PRECISION Y EXACTITUD EN METODOS DE ANALISIS</u>	18
7.0 <u>DISEÑO DE UN LABORATORIO</u>	34
8.0 <u>CONCLUSIONES</u>	43
9.0 <u>RECOMENDACIONES</u>	47
10.0 <u>APENDICES</u>	49

OBJETIVO

1.0 OBJETIVO.

La finalidad de este trabajo es aumentar la confianza en los resultados analíticos de los laboratorios de control de calidad mediante procedimientos de verificación de la precisión y exactitud en los métodos de prueba, considerándose adicionalmente los factores más importantes (diseño, servicios y mantenimiento del laboratorio) que se relacionan estrechamente con la calidad de los resultados de análisis.

RESUMEN

2.0 RESUMEN.

En este trabajo se proponen dos formas posibles de verificar la precisión y exactitud que tiene un laboratorio de control de calidad al aplicar algún método de análisis en particular. En relación a lo anterior, se consideran otros factores que influyen en la correcta aplicación de los métodos analíticos.

Para lograr el objetivo propuesto, en el capítulo 5.0 Introducción, se menciona brevemente la importancia de los fertilizantes así como el desarrollo de esta industria en México, haciéndose énfasis en las funciones propias de un laboratorio de control de calidad.

En los capítulos siguientes se establece el control de los métodos analíticos ya sea mediante gráficas de control o por muestreo de aceptación a fin de evaluar la precisión y exactitud en dichos métodos.

Posteriormente se dan los criterios generales a considerar en el diseño y servicios en un laboratorio así como para el mantenimiento preventivo del instrumental analítico, ya que estos factores influyen decisivamente en la correcta aplicación de los métodos y por tanto en la precisión y exactitud de los mismos.

Finalmente se obtuvieron las conclusiones obtenidas durante el desarrollo del trabajo.

NOMENCLATURA

3.0 NOMENCLATURA

- X = Valor de la variable. En el caso de establecer gráficas de precisión, X es el rango obtenido al analizar subgrupos de duplicados. En el caso de establecer gráficas de exactitud, X es el rango obtenido entre un resultado de análisis y el valor verdadero.
- \bar{X} = Valor promedio de la variable en un subgrupo.
- R = Rango o ámbito de valores en un subgrupo. Representa el rango de rangos de cada subgrupo para la construcción de gráficas de control de precisión o de exactitud.
- \bar{R} = Promedio de rangos.
- $\bar{\bar{X}}$ = Promedio de valores promedio de X.
- $LCS_{\bar{X}}$ = Límite de control superior para \bar{X} .
- $LCI_{\bar{X}}$ = Límite de control inferior para \bar{X} .
- LCS_R = Límite de control superior para R.
- LCI_R = Límite de control inferior para R.
- D_3 = Constante para el cálculo de LCI_R .
- D_4 = Constante para el cálculo de LCS_R .
- A_2 = Constante para el cálculo de $LCS_{\bar{X}}$ y $LCI_{\bar{X}}$.
- AQL = Acceptance Quality Level (Nivel de calidad aceptable).
- N = Número de subgrupos.
- NPK = Mezcla de fertilizantes que contienen los 3 nutrientes principales: nitrógeno, fósforo y potasio.
- DAP = Fosfato diamónico (fertilizante).

RELACION DE FIGURAS Y APENDICES

4.0 RELACION DE FIGURAS Y APENDICES

	Pág.
Figura 1.- Lay out recomendado para un laboratorio de control de calidad.	36
Apéndice 1.- Principales complejos productores de fertilizantes en México y sus capacidades instaladas por fábricas y por productos.	49
Apéndice 2.- Verificaciones y mantenimiento preventivo de instrumentos de laboratorio.	50
Apéndice 3.- Factores para determinar los límites de control 3 sigma en los gráficos \bar{X} y R a partir de \bar{R} .	52
Apéndice 4.- Letras - código según el tamaño del lote (de la norma MIL-STD-105 D).	53
Apéndice 5.- Planes de muestreo sencillo para inspección normal (de la norma MIL-STD-105 D).	54

INTRODUCCION

	Pág.
5.0 <u>INTRODUCCION</u>	12
5.1 LA INDUSTRIA DE LOS FERTILIZANTES EN MEXICO	12
5.2 PRINCIPALES PRODUCTOS FERTILIZANTES	13
5.3 FUNCIONES DEL LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD	14

5.0 INTRODUCCION.

Los fertilizantes son sustancias suministradas a las plantas a fin de proveerlas de los elementos necesarios para su nutrición y desarrollo; pueden ser materias naturales tales como los guanos, o sustancias sintetizadas con tal propósito.

Aunque son diversos los nutrimentos * que requieren las plantas, los más importantes, llamados primarios, aparte del carbono, hidrógeno y oxígeno, son: nitrógeno, fósforo y potasio, los cuales se requieren en cantidades relativamente grandes, existen otros elementos requeridos en menores cantidades tales como calcio, magnesio y azufre, llamados nutrimentos secundarios y, finalmente los elementos como el hierro, manganeso, cobre, zinc, boro, molibdeno y cloro que se conocen como nutrimentos menores. (1).

Como los nutrimentos primarios son los que más limitan el crecimiento y desarrollo de las plantas, la industria de los fertilizantes está encaminada a satisfacer dichos nutrimentos. En cuanto a los nutrimentos secundarios y menores, son generalmente obtenidos por las plantas directamente del suelo, y rara vez se requiere su adición a los cultivos.

5.1 LA INDUSTRIA DE LOS FERTILIZANTES EN MEXICO.

Durante los últimos decenios, la demanda creciente de alimentos ha hecho que el consumo y producción de fertilizantes haya aumentado en forma considerable, por lo que la fabricación de los mismos ha llegado a constituir el principal producto de la industria química, tanto a nivel nacional como mundial.

En sus inicios, la industria de los fertilizantes en México puede considerarse como una industria de manejo y mezclado de materiales, principalmente guanos. De esta manera nació la empresa Guanos y Fertilizantes de México, S. A. según decreto presidencial del 10 de junio de 1943, el propósito de esta sociedad era aprovechar el guano de los litorales de Baja California Norte y Sur así como de los estados de Sonora, Sinaloa, Jalisco, Colima, Michoacán y Guerrero, (2). La creación de plantas industriales comenzó en 1947 con una planta de superfosfato simple en San Luis Potosí, en 1951 se montó la Unidad Cuautitlán con la primera planta de amoníaco anhidro de Latinoamérica. Entre 1965 y 1970 se dio una etapa de expansión fusionándose a Guanomex diversas empresas,

* Nutrimento.- Sustancia o elemento nutritivo de un alimento.

(1) Encyclopedia of Science and Technology, Vol 5; McGraw Hill Book Co; 1971.

(2) Departamento de Difusión Técnica; Testimonio de una Administración 1976 - 1982; Fertimex; México, D. F.; 1982.

entre ellas: Fertilizantes de Monclova, S. A., Fertilizantes del Bajío, S. A., Fertilizantes Delta, S. A., Fertilizantes del Istmo, S. A., Industria Petroquímica Nacional, S. A., Lerma Industrial, S. A. y Montrose Mexicana, S. A., las dos últimas dedicadas a la fabricación de insecticidas, con lo cual se expande el campo de acción de Guanomex. En 1978 se fusionó a la organización Fertilizantes Fosfatados Mexicanos, S. A., y por cuestiones de carácter técnico se cambió la razón social original por: Fertilizantes Mexicanos, S. A. De esta manera, la industria de los fertilizantes en México se constituye como la más importante dentro del sector químico y una de las más trascendentes en el panorama nacional.

5.2 PRINCIPALES PRODUCTOS FERTILIZANTES.

En la actualidad la industria de los fertilizantes está orientada a satisfacer las necesidades en nutrimentos primarios por lo que las capacidades anuales de producción de los mismos se han incrementado notablemente en los últimos años. En México, al comenzar 1987 se tiene lo siguiente:

Fertilizante	Capacidad de producción (toneladas/año)
Urea	1 753 000
Sulfato de amonio	1 432 700
Superfosfato simple	300 000
Superfosfato triple	469 936
Complejos (N. P. K.)	458 000
Nitrato de amonio	368 000
Fosfato diamónico (DAP)	644 500

En el apéndice No. 1 se desglosan las capacidades de producción para cada una de las plantas productoras existentes en el país.

5.3 FUNCIONES DEL LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD

Aunque en la fabricación de cualquier producto incluidos los fertilizantes, las organizaciones en sus inicios se han preocupado más por la cantidad que por la calidad; en buena parte la competencia por ganar nuevos mercados y aún por mantener los propios han forzado a considerar la calidad como una de las herramientas más importantes para lograr los objetivos propuestos.

Por otra parte, desde el punto de vista económico, la calidad es también un medio poderoso que contribuye a la utilización óptima de los recursos materiales y humanos de cualquier empresa (3).

A pesar de que el laboratorio de control de calidad es sólo una pequeña parte dentro del contexto de un sistema de control de calidad; cumple funciones de gran importancia ya que hace posible tomar decisiones en base a evaluaciones cualitativas y cuantitativas acerca de las especificaciones de manufactura y aún de diseño de un producto (4).

Una de las partes medulares en la confiabilidad de un laboratorio lo constituyen por un lado los métodos analíticos y por otro, el manejo y la interpretación de los resultados obtenidos (4).

En cuanto a los métodos de prueba, es indispensable utilizar procedimientos analíticos reconocidos por todas las partes involucradas, proveedores, fabricantes y clientes, ya que esta es la única forma de obtener resultados repetibles y comparables; lo que implica el empleo de procedimientos normalizados para las diferentes materias primas, productos en proceso y terminados.

En el caso de algunas materias primas, como la roca fosfórica, la verificación de sus especificaciones trasciende no sólo en el nivel de calidad del producto final, sino también en la correcta operación, mantenimiento y conservación de los equipos industriales.

En cuanto a los procesos, estos son controlados por el personal operativo en base a procedimientos o manuales de operación donde se indican los valores aceptables de cada variable por controlar y, la magnitud de estas variables es, muchas veces, obtenida por medio de análisis de muestras, en estos casos la intervención del laboratorio es básica para mantener los procesos bajo control.

(3) Feigenbaum A. V. ; Control Total de la Calidad; C. E. C. S. A. ; México, D. F. ; 13ª impresión; 1984.

(4) Juran J. M. , Gryna Jr. Frank M. Bingham Jr. R. S. ; Quality Control Handbook; McGraw Hill Book Co; U. S. A. ; 1974.

El control del producto final consiste en la verificación de cada una de las especificaciones de la norma de calidad para el fertilizante correspondiente, en esta etapa el laboratorio es el único encargado de comprobar si el producto cumple con lo establecido. (5).

Otra función más que a menudo realiza el laboratorio consiste en la preparación de gráficas de control que resultan de interés no sólo para correlacionar los valores de las variables con el nivel de calidad del producto final, sino que además producen un efecto psicológico favorable al control, especialmente si las gráficas son continua y fácilmente visibles por el personal de operación.

Todo lo dicho anteriormente confiere al laboratorio y por tanto a los métodos analíticos una importancia vital, indispensable para producir fertilizantes que cumplan con el objetivo para el cual fueron creados.

(5) Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas; Instructivo para el Control de Calidad de Plaguicidas y sus Residuos; SARH, Dirección de Sanidad Vegetal; México, D. F.; 1977.

PRECISION Y EXACTITUD EN METODOS DE ANALISIS

	Pág.
6.0 <u>PRECISION Y EXACTITUD EN METODOS DE ANALISIS</u>	18
6.1 METODOS ANALITICOS MAS COMUNES	18
6.2 CONTROL DE LOS METODOS ANALITICOS	19
6.3 APLICACION DE GRAFICAS DE CONTROL DE CALIDAD	21
6.3.1 Gráficas de control de precisión	21
6.3.2 Gráficas de control de exactitud	22
6.4 CONTROL DE EXACTITUD Y PRECISION POR MUESTREO DE ACEPTACION	27
6.4.1 Desarrollo de algunos sistemas de muestreo de aceptación basados en el nivel de calidad aceptable (AQL)	27
6.4.2 Control de la precisión	27
6.4.3 Control de la exactitud	29

6.0 PRECISION Y EXACTITUD EN METODOS DE ANALISIS

Aunque los términos precisión y exactitud son sinónimos en el lenguaje común (6), técnicamente tienen significados diferentes.

En cuanto a métodos de análisis, precisión se define como la similitud entre resultados de pruebas repetidas.

La precisión es generalmente entendida como la inversa de la incertidumbre que resulta de errores aleatorios, de esta manera, mientras menor sea la incertidumbre, mayor será la precisión. Por tanto la precisión es una medida de la incertidumbre debida a errores aleatorios (7).

La exactitud por otro lado se define como el grado de similitud entre el resultado de prueba y el valor verdadero y, debido a que el valor verdadero sólo se conoce dentro de ciertos límites, la exactitud de un valor también se conoce dentro de esos límites . (7).

Un resultado numérico puede tener un alto grado de precisión y tener un bajo grado de exactitud a causa del efecto de uno o más errores sistemáticos no corregidos.

Debido a lo anterior, puede concluirse que lo ideal para un método de análisis es que sea lo más preciso y exacto posible, ya que esto significa que la aplicación del método dará resultados similares para una misma muestra (precisión) además de aproximarse al valor real (exactitud).

6.1 METODOS ANALITICOS MAS COMUNES

A causa de la gran cantidad de métodos analíticos relacionados con el control de la calidad en fertilizantes resulta impráctico mencionar a todos ellos, por lo que se mencionarán solamente dos de los más importantes: el método del fosfovanadomolibdato para determinar fósforo total en roca fosfórica, y el método de destilación Kjeldahl para determinar nitrógeno total en urea. Ambos son muy utilizados, el primero de ellos para el control de la materia prima (roca fosfórica) en la producción de ácido fosfórico y de fertilizantes fosfatados, mientras que el segundo se aplica a un producto terminado: la urea.

El método del fosfovanadomolibdato es un método colorimétrico que se basa en la disolución, por medio ácido, de los fosfatos existentes en la roca fosfórica los cuales se hacen reaccionar con vanadomolibdato formándose un complejo colorido de fosfovanadomolibdato cuya intensidad de color se mide espectrofotométricamente a 400 nm. (8).

(6) Real Academia Española; Diccionario de la Lengua Española; Madrid; 1970.

(7) Hamilton Leicester F. Simpson Stephen, Ellis W. David; Calculation of Analytical Chemistry, Mc Graw Hill; 1969.

(8) 3/000103/1 Fertilizantes.- Determinación de fósforo total. Método del fosfovanadomolibdato; Norma Fertimex; 1983.

El método de destilación Kjeldahl consiste en liberar el nitrógeno de la urea en presencia de ácido sulfúrico y de un catalizador (sulfato de cobre) para formar sulfato de amonio, una vez completada esta digestión, al sulfato de amonio se le agrega hidróxido de sodio sometién dosele a una destilación que libera amoniaco y éste a su vez es atrapado en un matraz que contiene una cantidad conocida de ácido sulfúrico; terminada la destilación, se titula el exceso de ácido con hidróxido de sodio en presencia de un indicador (rojo de metilo). (9).

6.2 CONTROL DE LOS METODOS ANALITICOS

Ya que la aplicación de los diferentes métodos de análisis es sin duda el trabajo principal de un laboratorio, la realización oportuna y confiable de los mismos influye fuertemente en la producción y en la calidad de los fertilizantes; es por tanto recomendable verificar sistemáticamente los resultados de los diversos análisis. Sin embargo antes de implantar cualquier control sobre los métodos analíticos es necesario reconocer los distintos factores que pueden alterar los resultados de cualquier análisis, ellos son:

- a) El método de análisis por sí mismo.
- b) El diseño, material, equipo y servicios con que cuenta el laboratorio.
- c) La capacitación del personal del laboratorio.
- d) La representatividad en la toma de muestras.
- e) La forma de reportar los resultados obtenidos.

Cada uno de estos factores aislada o combinadamente, pueden llevar a reportes o conclusiones falsos. Es por ello indispensable considerar dichos factores para cada laboratorio y, como recomendaciones generales para eliminarlos o minimizarlos están las siguientes:

- a) Contar con métodos de análisis normalizados y seguirlos estrictamente evitando modificaciones que a veces dan lugar a " métodos particulares " de cada laboratorio y aún de cada analista.
- b) Lo ideal es que los materiales, equipos y servicios se consideren desde el diseño mismo del laboratorio, en base a los tipos de análisis que se necesitan realizar; adicionalmente un buen mantenimiento en equipos, servicios y en el mismo edificio facilita enormemente las funciones del laboratorio.

(9) 3/020213/0 Urea.- Determinación de nitrógeno total. Método de destilación Kjeldahl; Norma Fertimex; 1983.

c) La capacitación del personal debe ser una preocupación permanente del responsable del laboratorio a fin de lograr análisis precisos, exactos y oportunos. En ocasiones la capacitación puede ser selectiva si se toman en cuenta las habilidades propias de cada analista.

d) Para tener métodos de muestreo representativos es necesario conocer a fondo el proceso, por ello es recomendable consultar al personal de operación para que conjuntamente se determinen los puntos y frecuencia de muestreo.

e) Cada resultado de análisis debe reportarse de manera clara y concisa y archivarse sistemáticamente a fin de tener registros de las diferentes producciones, permitiéndose las comparaciones pertinentes.

Una vez resueltos los puntos anteriores, es posible establecer un programa de control de calidad analítico que permita confiar en los resultados que se reportan; para ello se evalúan la precisión y exactitud de tales resultados, entendiéndose por precisión el grado de repetibilidad que puede alcanzarse con un método cuando se analizan sucesivamente muestras idénticas. Por otro lado, la exactitud de un método indica la capacidad del mismo de aproximarse al valor verdadero.

La técnica más extendida para la verificación de la precisión, consiste en hacer cada determinación por duplicado, rechazándose y repitiéndose aquellas cuya diferencia entre duplicados excede un valor especificado.

La exactitud normalmente se comprueba introduciendo en las corridas de análisis muestras patrón de concentración conocida que se analizan cada cierto número de muestras; cuando los resultados de las muestras patrón se alejan del valor real sobrepasando cierta tolerancia el lote de muestras analizado en conjunto con el patrón, debe ser analizado nuevamente. Es recomendable que el analista desconozca cuales son los patrones introducidos en cada lote.

Obviamente cada método tiene sus propias tolerancias que dependen del método en sí y de los otros factores anteriormente mencionados (habilidad y experiencia del analista, servicios, equipos, etc.). Estos procedimientos para evaluar la precisión y exactitud tienen la desventaja, cuando menos en el primer caso, de requerir que todas las muestras se analicen por duplicado, con lo cual se reduce a la mitad la capacidad analítica del laboratorio, se consumen más reactivos, los equipos se someten a un trabajo más intenso y los analistas están más expuestos a cometer errores debido a la sobrecarga de trabajo.

Por lo anterior, se proponen procedimientos diferentes para evaluar la precisión y exactitud; las cuales pueden determinarse con ayuda de gráficas de control o tomando en cuenta consideraciones relativas al muestreo de aceptación.

6.3 APLICACION DE GRAFICAS DE CONTROL DE CALIDAD

En un proceso de fabricación se busca que, idealmente, cada una de las especificaciones se repita estrictamente sin cambios a lo largo de la producción secuencial de lotes o unidades, en la realidad siempre existen factores que se presentan al azar y que dan lugar a variaciones en el producto. Las gráficas de control de calidad permiten comparar si las variaciones de un proceso son debidas solamente a factores intrínsecos al mismo, y por tanto incontrolables, en cuyo caso se dice que el proceso está bajo control estadístico, o si se deben a las llamadas " causas asignables ", entendiéndose por tales a aquellos factores que no son debidos al proceso en sí, sino que representan alteraciones que pueden ser controladas, en este caso se dice que el proceso está fuera de control.

6.3.1 Gráficas de control de precisión

Se aplican preferentemente al control de procesos, donde se requieren analizar muestras cada cierto tiempo. El control de la precisión en estos casos se lleva a cabo analizando sólo algunas muestras por duplicado, la determinación de cuales y cuantas muestras se deja al criterio del jefe del laboratorio y dependerá de la variabilidad del método, de las muestras y de los factores ya señalados en el inciso 6.2.

El control de la precisión se basa entonces en el monitoreo de los rangos obtenidos al analizar subgrupos de duplicados mediante una gráfica de \bar{X} y en el control del rango de cada subgrupo, mediante una gráfica de \bar{R} .

Para la construcción inicial de las gráficas es necesario que el laboratorio opere bajo condiciones normales, que los análisis sean hechos por el mismo analista o grupo de analistas, aplicando siempre el mismo método. Los pasos a seguir son los siguientes:

- a) Formar al menos 15 subgrupos de dos análisis por duplicado.
- b) Obtener los rangos de cada análisis por duplicado. Este valor se considera X para las gráficas comunes de \bar{X} y R.

- c) Obtener el promedio de los rangos de cada subgrupo. Este valor se considera $\bar{\bar{X}}$ en las gráficas comunes de \bar{X} y R.
- d) Obtener, para cada subgrupo, el rango de los rangos obtenidos en el paso inciso b. Este valor se considera R en las gráficas comunes de \bar{X} y R.
- e) Sumar cada una de las \bar{X} del inciso c y dividir entre el número de subgrupos. Se obtiene $\bar{\bar{X}}$.
- f) Sumar cada una de las R obtenidas en el inciso d y dividir entre el número de subgrupos. Se obtiene \bar{R} .
- g) Calcular los límites de control superior e inferior para \bar{X} de acuerdo a las siguientes fórmulas.

$$LCS_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} + A_2 \bar{R}$$

$$LCI_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} - A_2 \bar{R}$$

- h) Calcular los límites de control superior e inferior para R de acuerdo a las siguientes fórmulas:

$$LCS_R = D_4 \bar{R}$$

$$LCI_R = D_3 \bar{R}$$

Los valores A_2 , D_3 y D_4 se pueden obtener en el apéndice No. 3.

6.3.2 Gráficas de control de exactitud

Como complemento a las gráficas de control de precisión, están las gráficas de control de exactitud también aplicables al control de procesos. El control de la exactitud se lleva a cabo analizando patrones de concentración perfectamente conocida que se introducen, eventual o periódicamente, junto con las muestras por analizar.

Los mismos requisitos señalados para el establecimiento de las gráficas de control de precisión son necesarios y aplicables para elaborar las gráficas de control de exactitud.

Los pasos a seguir para elaborar las gráficas son:

- a) Formar unos 15 subgrupos de resultados analíticos de muestras patrón conocidas.
- b) Obtener los rangos entre el resultado de cada análisis y el valor real de la muestra patrón. Este valor se considera \bar{X} para las gráficas comunes de \bar{X} y R.
- c) Obtener el promedio de los rangos de cada subgrupo. Este valor se considera \bar{R} en las gráficas comunes de \bar{X} y R.
- d) Obtener, para cada subgrupo, el rango de los rangos obtenidos en el inciso b. Este valor se considera R en las gráficas comunes de \bar{X} y R.
- e) Sumar cada una de las \bar{X} del inciso c y dividir entre el número de subgrupos. Se obtiene $\bar{\bar{X}}$.
- f) Sumar cada una de las R obtenidas en el inciso d y dividir entre el número de subgrupos. Se obtiene \bar{R} .
- g) Calcular los límites de control superior e inferior para \bar{X} de acuerdo a las siguientes fórmulas:

$$LCS_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} + A_2\bar{R}$$

$$LCI_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} - A_2\bar{R}$$

- h) Calcular los límites de control superior e inferior para R de acuerdo a las siguientes fórmulas:

$$LCS_R = D_4\bar{R}$$

$$LCI_R = D_3\bar{R}$$

Los valores A_2 , D_3 y D_4 se pueden obtener en el apéndice No. 3.

A manera de ejemplo, supóngase que se quieren construir gráficas para el control analítico del laboratorio empleando los resultados del contenido de nitrógeno en urea durante 4 meses de cierto año. Se tienen los siguientes datos para construir las gráficas de control de precisión.

Sea $X = \{1er\ análisis - 2^o\ análisis\}$

Mes	No. de muestra	1er análisis	2º análisis	X	\bar{X}	R
Enero	1	46.13	46.05	0.08		
Enero	2	46.23	46.15	0.08	0.08	0.00
Enero	3	46.17	46.20	0.03		
Enero	4	46.38	46.35	0.03	0.03	0.00
Febrero	5	46.50	46.46	0.04		
Febrero	6	46.39	46.42	0.03	0.035	0.01
Febrero	7	46.48	46.43	0.05		
Febrero	8	46.30	46.35	0.05	0.050	0.00
Marzo	9	46.43	46.39	0.04		
Marzo	10	46.27	46.24	0.03	0.035	0.01
Marzo	11	46.39	46.32	0.07		
Marzo	12	46.40	46.31	0.09	0.08	0.02
Abril	13	46.15	46.21	0.06		
Abril	14	46.49	46.25	0.06	0.06	0.00
Abril	15	46.18	46.18	0.00		
Abril	16	46.25	46.29	0.04	0.02	0.04
				Σ	0.39	0.08

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\Sigma \bar{X}}{N} = 0.0487$$

$$\bar{R} = \frac{\Sigma R}{N} = 0.01$$

N = número de subgrupos.

$$LCS_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} + A_2\bar{R}$$

$$LCS_{\bar{X}} = 0.0487 + 1.88 (0.01)$$

$$LCS_{\bar{X}} = 0.0675$$

$$LCI_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} - A_2\bar{R}$$

$$LCI_{\bar{X}} = 0.0299$$

$$LCS_R = D_4\bar{R} = 3.268 (0.01) = 0.03268$$

$$LCI_R = D_3\bar{R} = 0$$

Para construir gráficas de control de exactitud se tienen análisis de muestras patrón con los siguientes resultados:

Sea $X = | \text{valor real} - \text{valor determinado} |$

Mes	No. de muestra	% N determinado	% N real	X	\bar{X}	R
Enero	1	46.60	46.65	0.05		
Enero	2	46.66	46.65	0.01	0.030	0.04
Enero	3	46.52	46.50	0.02		
Enero	4	46.45	46.50	0.05	0.035	0.03
Febrero	5	46.27	46.25	0.02		
Febrero	6	46.48	46.50	0.02	0.020	0.00
Febrero	7	46.53	46.50	0.03		
Febrero	8	46.58	46.65	0.07	0.050	0.04

Mes	No. de muestra	% N determinado	% N real	X	\bar{X}	R
Marzo	9	46.28	46.25	0.03		
Marzo	10	46.43	46.50	0.07	0.050	0.04
Marzo	11	46.46	46.50	0.04		
Marzo	12	46.25	46.25	0.00	0.020	0.04
Abril	13	46.53	46.50	0.03		
Abril	14	46.60	46.65	0.05	0.040	0.02
Abril	15	46.28	46.25	0.03		
Abril	16	46.47	46.50	0.03	0.030	0.00

Σ 0.275 0.21

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\Sigma \bar{X}}{N} = 0.0344 \quad \bar{R} = \frac{\Sigma R}{N} = 0.0263$$

N = Número de subgrupos.

$$LCS_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} + A_2 \bar{R} = 0.0838$$

$$LCI_{\bar{X}} = \bar{\bar{X}} - A_2 \bar{R} = -0.0150$$

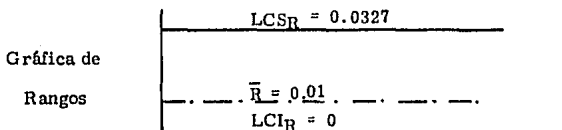
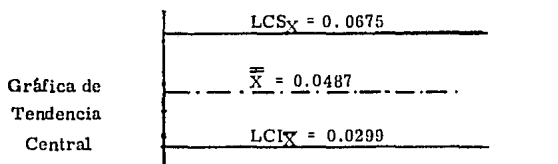
$$LCI_{\bar{X}} = 0$$

$$LCS_R = D_4 \bar{R} = 0.0859$$

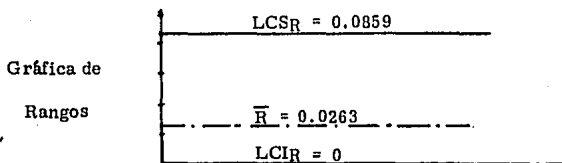
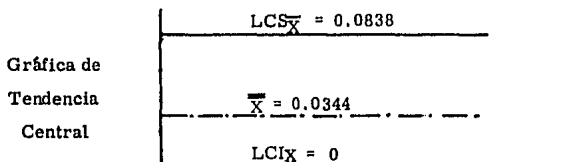
$$LCI_R = D_3 \bar{R} = 0$$

Las gráficas para precisión y exactitud se muestran a continuación:

Gráficas para el control de precisión



Gráficas para el control de la exactitud



6.4 CONTROL DE PRECISION Y EXACTITUD POR MUESTREO DE ACEPTACION

El propósito principal del muestreo es extraer información de los parámetros desconocidos de la población por medio de estimadores obtenidos a partir del análisis de muestras aleatorias de la población. En el control de calidad el muestreo es una técnica muy usual, con la cual se determina el nivel de calidad de un lote examinando sólo algunos elementos que conforman dicho lote. Este mismo concepto puede ser aplicado al control de la precisión y de la exactitud en los análisis de lotes de muestras.

6.4.1 Desarrollo de algunos sistemas de muestreo de aceptación basados en el nivel de calidad aceptable (AQL).

Para establecer un criterio de aceptación de alguna característica particular de calidad de un producto, es necesario primero decidir qué porcentaje de defectuosos se considera aceptable como promedio de un proceso. Este nivel de calidad aceptable es el llamado AQL.

El concepto de AQL se ideó por el Ordnance Department del ejército de Estados Unidos, en 1942 bajo la dirección de ingenieros de la Bell Telephone. En 1945 se hicieron algunas tablas de muestreo múltiple, las que fueron adaptadas por el Departamento de Defensa en 1949 como Standard 105 de la JAN (Joint Army Navy). En la década de 1950 se modificaron sucesivamente estas tablas, dando origen a la MIL-STD³-105A; MIL STD-105 B (1958).

En 1961 se adoptó la MIL STD 105 C que fue creada y posteriormente modificada por un grupo de trabajo de las agencias militares de Estados Unidos, Gran Bretaña y Canadá; el resultado fue la norma MIL-STD-105 D. (10).

Estos sistemas de aceptación cobraron gran importancia no sólo en organizaciones militares o gubernamentales sino que se han empleado por la industria privada para el muestreo de aceptación de toda clase de productos.

6.4.2 Control de la precisión

La determinación de la precisión y exactitud se puede hacer aplicando las tablas MIL-STD-105 D cuando se analizan muestras por lotes, siguiendo los pasos que se indican a continuación:

* MIL-STD = MILITAR STANDARD

(10) Grant M Eugene, Leavenworth Richard S.; Control Estadístico de Calidad; C.E.C.S.A.; México, D. F.; 1984.

- a) Según el método de análisis; determinar la máxima diferencia en porcentaje que se puede aceptar entre resultados analíticos de duplicados. Esto significa que si la diferencia excede el valor máximo especificado, el análisis se debe considerar defectuoso tanto para la muestra como para su duplicado.
- b) Fijar en base a la experiencia, el porcentaje de análisis defectuosos que se está dispuesto a aceptar en el lote por analizar, es decir se debe fijar el AQL.
- c) De acuerdo a las tablas MIL-STD-105 D y empleándose el muestreo normal, determinar la letra-código según el tamaño del lote por analizar.
- d) Con la letra-código y el plan de muestreo sencillo para inspección normal se determina el "tamaño de muestra" que en este caso significa el número de análisis que debe hacerse por duplicado. La selección de las muestras que deben llevar duplicado puede hacerse por medio de una tabla de números aleatorios.
- e) Como la introducción de duplicados modifica el tamaño del lote, se deben repetir los incisos c y d hasta que la letra-código no cambie con las modificaciones en el tamaño del lote.
- f) Con el valor de AQL y la letra-código, obtenidos en los pasos anteriores, determinar el número de aceptación o rechazo en las tablas. El número de aceptación representa en este caso el número máximo de análisis por duplicado que salieron defectuosos y que puede aceptarse sin sobrepasar el AQL fijado. El número de rechazo representa el número de análisis defectuosos a partir del cual se ha sobrepasado el nivel de AQL fijado. De ser éste el caso, el grupo o lote de análisis debe rechazarse en cuanto a su precisión y, analizarse nuevamente.

6.4.3 Control de la exactitud

El control de exactitud se puede llevar a cabo de manera análoga al control de precisión, sólo que en lugar de duplicados se analizan patrones o estándares de concentración perfectamente conocida, los pasos a seguir son:

- a) Fijar la máxima diferencia que se está dispuesto a aceptar entre el resultado de análisis del patrón y el valor real del mismo. Es decir, si la diferencia excede el valor máximo especificado, el análisis se debe considerar defectuoso.

- b) Fijar en base a la experiencia, el porcentaje de análisis defectuosos que pueden aceptarse en el lote por analizar, es decir se debe fijar el AQL.
- c) De acuerdo a las tablas MIL-STD-105 D y empleándose el muestreo normal, determinar la letra-código según el tamaño del lote por analizar.
- d) Con la letra código y el plan de muestreo sencillo para inspección normal se determina el "tamaño de muestra" que en este caso significa el número de estándares que debe introducirse para la verificación de la exactitud. La selección de cuáles muestras corresponden a estándares puede hacerse por medio de una tabla de números aleatorios.
- e) Como la introducción de estándares modifica el tamaño del lote, se deben repetir los incisos c y d hasta que la letra-código no cambie con las modificaciones el tamaño del lote.
- f) Con el valor de AQL y la letra-código, obtenidos en los pasos anteriores, determinar el número de aceptación o rechazo en las tablas. El número de aceptación representa en este caso el número máximo de resultados de análisis de estándares que salieron defectuosos pero que puede aceptarse sin sobrepasar el AQL fijado. El número de rechazo representa el número de resultados analíticos erróneos a partir del cual se ha sobrepasado el nivel de AQL fijado. De ser este el caso, el grupo o lote de análisis debe rechazarse en cuanto a su exactitud y, analizarse nuevamente.

Ejemplo:

Como ejemplo de estos procedimientos para verificar la precisión y la exactitud en métodos analíticos, supóngase que se tiene un lote de 100 muestras por analizar y se quiere verificar precisión y exactitud en los resultados de análisis. Los pasos a seguir son los siguientes:

De la tabla MIL-STD-105 D, Apéndices Nos. (4 y 5) con el tamaño del lote (100 análisis) y empleando muestreo normal, se obtiene la letra código F.

Con la letra código en la siguiente tabla se determina el tamaño de muestra: 20 para verificación de precisión y 20 para verificación de exactitud, con lo cual el lote por analizar en realidad consta de 140 determinaciones en lugar de las 100 originales. Con este nuevo tamaño de lote (140) se vuelve a determinar la letra-código que en este caso continúa siendo F.

Con ayuda de una tabla de números aleatorios(11)se especifican 20 números entre 0 y 140 que corresponden a duplicados y posteriormente se seleccionan otros 20 números entre 0 y 140 los cuales corresponderán a estándares.

Una vez realizados los análisis se determina el número de defectuosos tanto para duplicados como para los estándares y con ayuda de la tabla MIL-STD-105 D empleándose un AQL de 1 % para precisión y 1 % para exactitud se obtienen los números de aceptación o rechazo para cada caso.

(11) Snedecor G.W., Cochran W.G; Métodos Estadísticos; C.E.C.S.A.; México, D. F.; 1978.

DISEÑO DE UN LABORATORIO

	Pág.
7.0 <u>DISEÑO DE UN LABORATORIO</u>	34
7.1 AREAS DEL LABORATORIO	34
7.1.1 Area general de análisis	34
7.1.2 Sala de balanzas	34
7.1.3 Sala de instrumentos	35
7.1.4 Cuarto caliente	35
7.1.5 Almacén de reactivos materiales y muestras	35
7.1.6 Cuarto de pruebas físicas	35
7.2 SERVICIOS DEL LABORATORIO	35
7.2.1 Agua destilada o purificada	37
7.2.2 Reactivos químicos	37
7.2.3 Aire comprimido	38
7.2.4 Sistema eléctrico	39
7.2.5 Vacío	40
7.2.6 Otros servicios	40
7.3 MANTENIMIENTO DEL INSTRUMENTAL ANALITICO	40
7.4 MANEJO Y REPORTE DE RESULTADOS	41

7.0 DISEÑO DE UN LABORATORIO

Son diversos los factores que deben tomarse en cuenta en el diseño de un laboratorio de pruebas químicas, entre los más importantes están el económico, la carga de trabajo esperada así como el tipo de pruebas a realizar, sin embargo hay otras consideraciones adicionales que también son importantes, tales como la funcionalidad, las posibilidades de futuras ampliaciones, el crear una atmósfera de creatividad y confort, el diseño en función de la seguridad en el laboratorio, de los servicios que se requieren y aún de la estética del mismo.

En el pasado, los laboratorios de Fertimex fueron, en su mayoría, simplemente adaptados para las funciones necesarias de cada Unidad Productora sin seguirse recomendaciones o reglas generales para que resultaran bien montados y adecuados para cumplir sus funciones. Estas deficiencias dieron lugar a que los laboratorios más recientes se diseñaran bajo ciertos lineamientos a fin de tener mejoras en ellos. Cabe decir que, en la empresa mencionada, cada laboratorio es un caso particular y, por lo mismo las recomendaciones que se hacen son de carácter general.

7.1 AREAS DEL LABORATORIO

A continuación se mencionan las áreas más importantes de un laboratorio químico, señalándose los criterios de mayor importancia en el diseño del mismo.

7.1.1 **Area General de Análisis.** - Normalmente se sitúa en la parte central del laboratorio, se encuentran en ella mesas de trabajo cuya construcción típica es de lámina con cubiertas de madera tratada o acero inoxidable, con un canal central de plomo y con una tarja en un extremo.

7.1.2 **Sala de balanzas.** - Se localiza preferentemente en el primer nivel del edificio, lejos de áreas de carga y descarga así como de equipos capaces de producir vibraciones (troqueles, motores, ventiladores, etc.). Se recomienda un cuarto con una sola entrada colocado en una esquina del edificio, por ser este uno de los lugares más rígidos del mismo, preferentemente sin ventanas a fin de evitar calentamiento por luz solar.

En cuanto a mesas para balanzas existen dos tipos; el primero consiste en una mesa sólida sujeta firmemente al suelo o a una pared pero no a ambos, se recomienda emplear una base de concreto cimentada al suelo a una profundidad entre 0.5 y 1.0 m. Otra forma es una mesa de concreto con, aproximadamente, las siguientes medidas típicas; 2.8 m de largo, 0.60 m de ancho y 0.70 m de altura, soportada y nivelada sobre bancos de arena,

adicionalmente es conveniente colocar un paño de tela sobre toda la mesa y sobre de éste un vidrio grueso. Se recomienda iluminación de neón y temperatura óptima de 20 °C con humedad relativa inferior al 65 % (12).

7.1.3 Sala de Instrumentos.- Por funcionalidad debe estar próxima al área de análisis, sus dimensiones dependerán de la cantidad de instrumentos que se requieran. Las recomendaciones más importantes aquí son que el cuarto esté libre de gases y vapores corrosivos así como de polvo.

7.1.4 Cuarto Caliente.- En este cuarto se agrupan los principales equipos de calentamiento como son hornos, muflas, estufas, etc. Se recomienda la instalación de dos campanas extractoras de gases una para vapores corrosivos y otra para disolventes orgánicos construidas de material plástico y de acero inoxidable respectivamente, con ventiladores de aspas resistentes a la corrosión y capaces de mantener una velocidad de aire de unos 30 m/min en el cuerpo de la campana, lo que corresponde aproximadamente a unos 22 m³/min de desplazamiento.

7.1.5 Almacén de reactivos, materiales y muestras.- Normalmente los almacenes se sitúan próximos al área de análisis pero de tal manera de que al menos uno de sus muros de al exterior; esto con el fin de colocar extractores. Es conveniente designar al almacén, un espacio tan amplio como sea posible, en previsión de necesidades futuras.

7.1.6 Cuarto de pruebas físicas.- En este cuarto generalmente se realizan las determinaciones granulométricas o moliendas de materias primas minerales (roca fosfórica, azufre, etc.); son operaciones que generan ruidos, vibraciones y polvos por lo que no conviene localizar instrumentos cerca, y debe estar provisto de algún sistema de extracción de polvos. En la Figura 1 puede verse un "Layout", según lo anterior.

7.2 SERVICIOS DEL LABORATORIO

En buena parte, de la calidad de los servicios con que cuenta un laboratorio, depende la calidad de los resultados analíticos, es por ello que dichos servicios deben planearse o adaptarse cuidadosamente. Desde el punto de vista de los fertilizantes, las necesidades analíticas y, por tanto, los servicios requeridos están en función del tipo y calidad de los productos terminados, esto implica que cada laboratorio necesita considerar individualmente sus necesidades; sin embargo desde un punto de vista general se pueden tomar en cuenta los siguientes puntos:

(12) Servicios Centrales de Instrumentación y Laboratorios, A. C.; Balanzas Analíticas; México, D. F.; 1984.

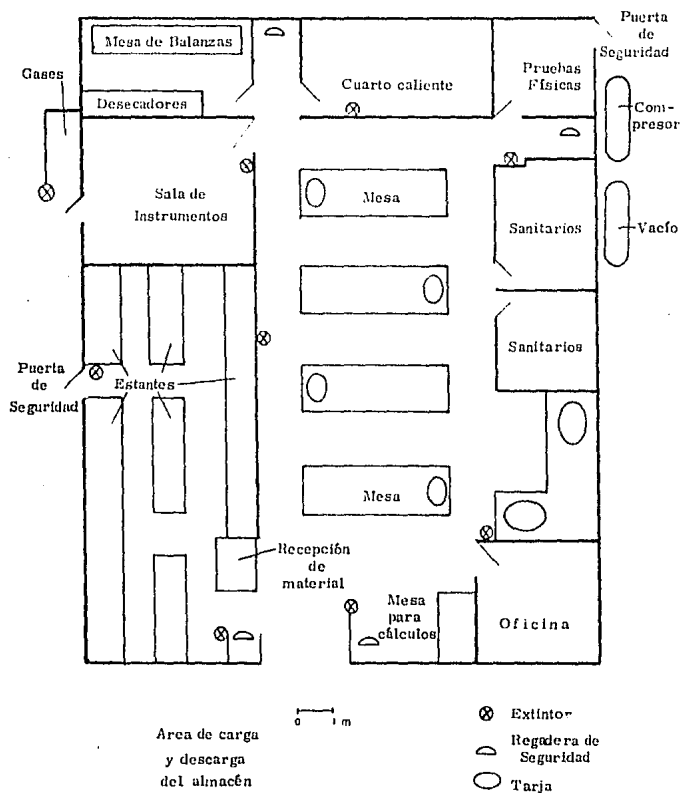


Figura 1.- Lay out recomendado para un laboratorio de control de calidad.

7.2.1 Agua destilada o purificada.- El agua destilada puede considerarse como un reactivo analítico de gran importancia, en él se preparan la mayoría de las disoluciones, la mayor parte de las reacciones en Química Analítica se llevan a cabo en medio acuoso, también se emplea para lavar y enjuagar los materiales de análisis. En algunas ocasiones los errores en resultados analíticos se deben a la mala calidad del agua utilizada.

Para la mayoría de los análisis en la industria de los fertilizantes es suficiente el agua destilada, sin embargo en ocasiones se requiere de agua desmineralizada por medio de equipos especiales de intercambio iónico.

Cualquiera que sea el método de obtención del agua purificada se requieren programas de verificación de la calidad de la misma, así como programas de mantenimiento que consisten en la limpieza de los destiladores o en la revisión y cambio de los elementos filtrantes y de intercambio iónico. El manejo y almacenaje del agua destilada también influye en su calidad y se deben tener precauciones especiales tales como almacenar el agua destilada solamente en recipientes de vidrio o plástico que hayan sido lavados previamente con ácido nítrico al 50 % y posteriormente enjuagados con agua de la mejor calidad. Se debe tomar en cuenta por una parte que los recipientes de vidrio borosilicato hacen que aumente, con el tiempo, la cantidad de sólidos disueltos totales, por otro lado el empleo de envases plásticos tales como el polietileno contienen plastificantes que pueden interferir con el análisis de sustancias orgánicas, especialmente si se trata de plaguicidas.

En general, se recomienda utilizar un agua que tenga una resistencia específica de cuando menos $1 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ a 25°C . (13).

7.2.2 Reactivos químicos.- La pureza de los reactivos químicos, de los gases y disolventes es de gran importancia para la realización de análisis satisfactorios cada uno de ellos puede ser obtenido en diferentes grados de pureza. En el caso de reactivos se clasifican generalmente de acuerdo a los siguientes tipos:

Estándares primarios.- En los estándares primarios cada lote es analizado y certificado por alguna organización reconocida. Puede tratarse de sustancias químicas puras o de una o más sustancias químicas contenidas en una matriz específica. Los estándares primarios son generalmente usados para valorar estándares secundarios o de trabajo en el laboratorio.

(13) ASTM; 1985 Annual Book of ASTM Standards; Section 11, Vol 11.01, Water and Environmental Technology; Philadelphia; 1985.

Entre los estándares primarios más comunes que se utilizan en la industria de los fertilizantes están los certificados por la NBS (National Bureau of Standards); por la ASTM (American Society for Testing and Materials) y en ciertos casos por la EPA (Environmental Protection Agency), todas ellas de los E. U. A.

Los estándares primarios deben ser manejados y almacenados con extrema precaución de tal manera que se evite su deterioro, los estándares no deben exponerse a la humedad, luz solar, polvo o calor, principales causas que pueden estropearlos.

- b) Estándares secundarios.- Son sustancias que han sido " calibradas " por medio de patrones primarios de tal manera que pueden ser utilizados como patrones de trabajo con componentes y concentraciones perfectamente determinados. Al igual que los estándares primarios, los secundarios pueden ser sustancias puras o sustancias contenidas en una matriz específica.
- c) Reactivos analizados.- Son sustancias producidas y analizadas por lotes, y se reportan ya sea sus impurezas o simplemente se especifica que pasan ciertas tolerancias. Los términos grado reactivo analítico, grado reactivo, y grado reactivo analítico ACS son sinónimos de esta clase.
- d) Reactivos químicamente puros.- Generalmente son reactivos de alta pureza pero sin que se indique su concentración ni su contenido de impurezas.
- e) Reactivos grado técnico.- Son reactivos que se venden en concentraciones muy variadas y son los de menor pureza.

7.2.3 Aire comprimido.- La red de aire comprimido debe abarcar al área de análisis, cuarto de instrumentos y cuarto de pruebas físicas.

Este aire debe estar exento de agua, aceite y polvo que son los principales contaminantes, para ello el aire se filtra antes de ser comprimido y posteriormente se condensa la humedad mediante algún sistema de enfriamiento. La red debe tener filtros para retener y extraer el agua y el aceite no separados anteriormente, además de un tanque de suficiente capacidad para almacenar el aire y amortiguar las pulsaciones en el sistema. Este aire se considera suficientemente limpio para usarse en fotómetros de flama o en equipos de absorción atómica. Normalmente se requiere aire entre 0-4 Kg/cm² de presión.

En el caso de contar con cromatógrafos de gases equipados con detector de ionización de flama, el aire requerido se debe obtener envasado en cilindros y de la pureza recomendada por el fabricante del cromatógrafo, normalmente de 99.995 % de pureza.

7.2.4 Sistema eléctrico.- Las necesidades de energía eléctrica son variadas en un laboratorio e incluyen las redes eléctricas para iluminación; de 115 y 220 Volts y de voltaje regulado.

Desde el punto de vista de la iluminación, se recomiendan lámparas distribuidas en tal forma, que la iluminación sea constante, alrededor de 540 lumen/m², este valor se considera adecuado para observar fácilmente reacciones de titulación con indicadores además de brindar un ambiente confortable a los analistas

Las redes de 115 y 220 Volts deben estar distribuidas en todo el laboratorio debiendo calcularse las cargas eléctricas en cada red, además, dichas redes deben ser del tipo polarizado, esto es de tres polos, como medida de seguridad. El cuarto caliente es el que normalmente requiere de las mayores demandas de electricidad y son preferibles los equipos de 220 Volts sobre los de 110 V, tales como estufas, hornos, muflas y placas de calentamiento.

Por otra parte, si se cuenta con instrumentos delicados como espectrofotómetros o cromatógrafos de gases es conveniente y a veces indispensable contar con redes especiales de corriente regulada. La selección del regulador de voltaje en estos casos debe ser cuidadosa ya que el regulador debe tener una velocidad de regulación suficientemente rápida de tal manera que los equipos analíticos no resientan oscilaciones en el voltaje. En lugares donde las fluctuaciones en la energía eléctrica sean grandes puede requerirse de un regulador primario de voltaje del tipo de autotransformador cuya velocidad de regulación aunque es algo lenta (unos 14 Volts/segundo) permite tener un intervalo de regulación mayor, bajo estas circunstancias es conveniente contar con otro regulador final rápido del tipo electrónico que permita una regulación final adecuada a los instrumentos.

La regulación del voltaje también puede hacerse conectando los equipos delicados a pequeños reguladores individuales, en este caso, se tiene la desventaja de que dichos reguladores restan espacio a la sala de instrumentos.

7.2.5 Vacío.- Se considera indispensable contar con una bomba de vacío capaz de dar 20 pulg de Hg a las áreas de análisis y al cuarto caliente.

7.2.6 Otros servicios.- Se requieren dos tipos de drenaje uno sanitario con fosa séptica y descarga a la red general de drenaje de la fábrica y otro drenaje exclusivo para el laboratorio provisto de una fosa de neutralización con relleno de piedra caliza para finalmente descargar en la red general de drenaje, para este último se recomienda utilizar tubería ácido-resistente de material cerámico.

Obviamente también se requiere de servicio de sanitarios; red de agua potable, servicio telefónico, gas propano, butano o natural así como acetileno, óxido nítrico, nitrógeno, hidrógeno, helio, etc.

7.3 MANTENIMIENTO DEL INSTRUMENTAL ANALÍTICO

En los laboratorios modernos de análisis existe una gran dependencia respecto del instrumental, por ello el mantenimiento adecuado de los equipos es imprescindible para obtener resultados satisfactorios.

En la actualidad existe una gran variedad de instrumentos analíticos en continua evolución, y, por lo mismo, resulta imposible particularizar con gran detalle sobre los requisitos de mantenimiento para cada uno de ellos. En todos los casos es necesario consultar los manuales de operación y servicio específicos de cada aparato y aplicar estrictamente lo que ahí se indica. (14).

Es posible sin embargo, mencionar algunos lineamientos de carácter general que pueden ayudar al mantenimiento adecuado de los instrumentos más usuales empleados en el control de calidad de los fertilizantes y plaguicidas.

En el apéndice No.2 se muestran algunas consideraciones relativas al mantenimiento del instrumental analítico de interés.

(14) Garfield M. Frederick; Quality Assurance Principles for Analytical Laboratories. Association of Official Analytical Chemists; U.S.A.; 1984.

7.4 MANEJO Y REPORTE DE RESULTADOS

Otra de las funciones importantes de un laboratorio de control de calidad, es la manera de reportar los resultados de análisis, en base a los cuales se toman decisiones en las diferentes áreas de la empresa. En el caso de la industria de los fertilizantes la diversidad de análisis obliga a elaborar formas distintas de reportes según el objetivo buscado.

Para el control de las materias primas y productos terminados en los que la verificación es por lote, normalmente se requiere de un reporte cuyo diseño se base en las siguientes consideraciones:

- Claridad en la hoja del reporte evitando redundancia en la información.
- Identificación y tamaño del lote.
- Fechas de muestreo y análisis, incluyéndose el turno laboral y hora correspondientes.
- Tipos de análisis efectuados y sus resultados.
- El reporte debe contener la información acerca de la aceptación o rechazo del lote.

Para el control de los procesos en algunos casos es conveniente, además de las consideraciones anteriores, elaborar una gráfica de control que esté a la vista del personal de operación.

Una vez transmitida la información, cada reporte generado debe archivar-se sistemáticamente, por fecha o lote producido, de tal manera que esa información pueda recuperarse fácilmente.

Por otra parte, los sistemas computarizados, se adaptan perfectamente a los procedimientos anteriores, simplificándolos en cuanto al manejo y almacenamiento de información y permitiendo extenderse en cuanto a análisis estadísticos. Sin embargo en la utilización de computadoras, son válidas las mismas consideraciones hechas con anterioridad. Por tanto la decisión de utilizar computadoras dependerá principalmente del volumen de información que en cada caso se necesite procesar así como el costo del sistema mismo.

CONCLUSIONES

8.0 CONCLUSIONES

8.1 La producción de alimentos a gran escala es una necesidad imperiosa en el mundo actual, por ello la fabricación de fertilizantes es crítica no sólo en cuanto al nivel de producción, sino también en relación a la calidad de los mismos. Dentro del contexto del control de la calidad en la fabricación de los fertilizantes, la labor del laboratorio constituye uno de los eslabones más importantes porque permite evaluar cualitativa y cuantitativamente los diferentes productos, materias primas e intermedios así como verificar, de manera rutinaria o especial a los diferentes procesos de fabricación.

8.2 Por otra parte, si la labor principal del laboratorio es generar información precisa y exacta además de oportuna es entonces necesario constatar, de alguna forma, si los resultados analíticos emitidos por el laboratorio son suficientemente confiables para tomar decisiones sobre lotes y sobre los mismos procesos de producción. Hasta ahora la precisión en los métodos de análisis se comprueba analizando por duplicado cada una de las muestras y observando diferencias entre resultados. La exactitud por su parte se evalúa introduciendo patrones cuya concentración está perfectamente definida y se manejan exactamente igual que las muestras. Resultados distintos de lo esperado en el análisis de un patrón significa que el lote de muestras analizadas conjuntamente con ese patrón de referencia sufrió uno o más errores durante el procedimiento analítico los cuales fueron la causa de las diferencias encontradas.

8.3 En base a lo anterior, se propone la verificación de la precisión y de la exactitud por dos técnicas diferentes; el empleo de las gráficas de control para \bar{X} y R, o mediante el muestreo de aceptación empleándose las tablas MIL-STD-105 D. En ambos casos se considera que los resultados de análisis, son el " producto final " del laboratorio y por tanto pueden ser evaluados como cualquier otro producto final aplicando las técnicas antes mencionadas. La selección de una u otra técnica dependerá de las circunstancias del caso.

8.4 Cuando se tienen análisis periódicos como los que ocurren a lo largo de una jornada laboral, la técnica más adecuada para la verificación de los resultados analíticos es el empleo de gráficas de control, en este caso están los análisis que sirven para controlar los procesos.

8.5 En cambio, si se requiere analizar lotes de muestras como sucede con las materias primas o productos terminados, entonces es preferible comprobar los resultados analíticos mediante el muestreo de aceptación.

8.6 La aplicación de cualquiera de las técnicas mencionadas para la verificación de la precisión permite reducir el número de análisis por lote o jornada laboral y, por tanto, hace innecesario introducir duplicados para todas las muestras, esto da por resultado una reducción en el consumo de reactivos y la posibilidad de realizar mayor número de análisis con los mismos recursos.

8.7 Por otra parte el diseño y las facilidades con que cuenta el laboratorio tienen una enorme influencia en los resultados de análisis, ya que resulta muy difícil sino es que imposible el realizar procedimientos típicos de laboratorio como pesar muestras, titular soluciones, etc., si existen deficiencias en el diseño del mismo (vibraciones, polvo, humos, mala ventilación, inadecuada iluminación, etc.). Algo similar puede concluirse respecto de los servicios disponibles así como del estado que guarda el instrumental analítico.

8.8 Como es de esperarse, las fallas de diseño deben resolverse antes de la construcción del laboratorio, correcciones posteriores son difíciles y a veces imposibles de lograr. Los servicios y el instrumental, por su parte, son más susceptibles de ser corregidos cuando se presenta un desperfecto.

8.9 Sin embargo siempre es preferible evitar las fallas antes de que se presenten, por medio de programas de mantenimiento preventivo y de verificaciones en el instrumental analítico.

8.10 Las consideraciones de diseño y mantenimiento antes expresadas son tan importantes, que deben resolverse en primer lugar, antes que intentar la aplicación de técnicas para verificar el funcionamiento del laboratorio, de lo contrario se presentarán frecuentemente errores que pueden interpretarse indebidamente como variaciones propias del método analítico pero que en realidad son consecuencia de las condiciones inadecuadas reinantes en el laboratorio.

8.11 Por lo que respecta al manejo de la información que se genera en el laboratorio lo más adecuado es la elaboración de reportes de análisis claros y concisos con la consiguiente notificación oportuna a las áreas involucradas (producción, compras, etc.).

8.12 La información relativa a los resultados de análisis conviene conservarla por algún tiempo a fin de comparar resultados entre diferentes partidas de producción. Lo que permite extraer aún más información que puede ser valiosa.

8.13 Por último, resulta imprescindible que los reportes de análisis desemboquen en la aplicación de medidas correctivas, aunque esta última actividad no siempre es responsabilidad exclusiva del laboratorio, ya que la ausencia de tales medidas haría estéril cualquier trabajo relacionado con el control de la calidad.

RECOMENDACIONES

9.0 RECOMENDACIONES

9.1 La primera recomendación y quizá la más obvia es que los requerimientos de los laboratorios sean contemplados con anterioridad a la construcción de los mismos, para ello es conveniente consultar a personal con experiencia en el diseño de laboratorios. En el caso de laboratorios ya construidos y que presentan deficiencias, lo más adecuado es intentar modificar su diseño en base a los lineamientos generales que se mencionan en el capítulo 7.0 de este trabajo.

9.2 En cuanto a las técnicas propuestas para verificar precisión y exactitud, es recomendable que los laboratorios de control de calidad apliquen alguna de ellas para verificar por sí mismos sus resultados analíticos, especialmente cuando se trata de análisis rutinarios donde los analistas tienen habilidad y experiencia suficientes de tal manera que es innecesario correr duplicados de todas las muestras. Sin embargo en el caso de nuevos métodos o de analistas sin experiencia, es preferible seguir el camino tradicional.

9.3 Como entre los servicios el más delicado es normalmente el suministro de energía eléctrica, especialmente si se tiene instrumental analítico sofisticado, es conveniente y en ocasiones imprescindible tener corriente regulada (normalmente a 117 VAC) mediante reguladores electrónicos que sean capaces de responder con rapidez a las fluctuaciones que en ocasiones se presentan, sobre todo en zonas industriales.

9.4 Aunque el instrumental que se emplea en los laboratorios de control de calidad de Fertimex es muy variado, sería adecuado contar con programas de verificación de instrumentos los cuales podrían ser implementados por un laboratorio central con experiencia en cada uno de los equipos de análisis empleados. La verificación propiamente dicha podría realizarla cada uno de los laboratorios involucrados, reportando al laboratorio central, de esta manera se tendría información clara acerca del estado que guardan los instrumentos y podría planearse mejor su mantenimiento e incluso su sustitución.

9.5 Para mejorar la capacitación del personal encargado de los análisis es recomendable preparar programas de capacitación, principalmente cuando se requiere la operación de instrumentos analíticos especiales tales como equipos de absorción atómica, analizadores automáticos, cromatógrafos de gases, etc.

APENDICES

UNIDADES INDUSTRIALES

(toneladas/año)

PRODUCTOS FINALES	JIO	COO	COS	JRA	MIN	MVA	PAJ	QRO	LAC	TRN	TOTAL
Sulfato de amonio	180,000		200,000	278,700				594,000		200,000	1'432,700
Nitrato de amonio					100,000	68,000			200,000		268,000
Urea	386,000	75,000			302,000		990,000				1'753,000
Superfosfato simple								300,000			362,500
Superfosfato triple				40,000			270,000		150,000		460,000
Fosfato diamónico (DAP)			82,500						562,000		644,500
Complejos NPK					140,000	68,000			250,000		458,000
PRODUCTOS INTERMEDIOS											
Acido sulfúrico			50,000	341,500	430,000		945,000	858,000	1'320,000		3'954,500
Acido fosfórico (P_2O_5)			17,000		30,000	18,000	345,000		380,000		815,000
Acido nítrico					100,000	55,000			215,000		370,000
TOTAL/UNIDAD	546,000	75,000	359,500	680,200	1'111,000	207,000	2'550,000	1'752,000	3'102,000	200,000	10'564,300

JIO Unidad Bajío, Salamanca, Gto.

MVA Unidad Monclova, Monclova, Coah.

COO Unidad Camargo, Camargo, Chih.

PAJ Unidad Pajaritos, Pajaritos, Ver.

COS Unidad Coahuila de Zaragoza, Coahuila de Zaragoza, Ver.

QRO Unidad Querétaro, Querétaro, Qro.

JRA Unidad Guadalajara, Toluquilla, Jal.

LAC Unidad Lázaro Cárdenas, Lázaro Cárdenas, Mich.

MIN Unidad Minatitlán, Cosoleacaque, Ver.

TRN Unidad Torreón, Torreón, Coah.

Apéndice 1.- Principales complejos productores de fertilizantes en México y sus capacidades instaladas por fábricas y por productos.

ESTA TEXA HA SIDO
SACADA DE LA ENCICLOPEDIA

INSTRUMENTO	FRECUENCIA DE VERIFICACIÓN	PARAMETROS POR VERIFICAR	MATERIALES DE REFERENCIA U ESTANDARES	PROCEDIMIENTOS DE VERIFICACIÓN U CONSIDERACIONES ESPECIALES
Balanza analítica	- Cada vez que se use - Cada 4 meses	- Nivel de balanza - Ajuste a cero - Limpieza - Exactitud		Limpiar después de usar. Descargar las balanzas después de usar. Verificar pesa de referencia cada 2 años por laboratorio de Metrología acreditado.
Estufas, muflas y hornos en general	- Cada 4 meses	- Temperatura	Pirómetro indicador de referencia	
Espectrofotómetros UV/Vis	- Mensualmente - Mensualmente	- Exactitud y Reproducibilidad en longitud de onda - Exactitud y Reproducibilidad fotométrica	Filtros de holmio y didimio Filtro SRM 930 de la National Bureau of Standards	Verificar longitud de onda sobre todo el ámbito UV-visible. Máxima desviación ± 1.0 nm. Correr dos espectros. Verificar longitudes de onda y absorbancias contra valores certificados.
Medidores de pH	- Diariamente o cuando se usan	- Exactitud y linealidad	Buffers preparados comercialmente	Registrar los valores para comparaciones posteriores.
Tituladores automáticos	- Cada vez que se use	- Funcionamiento: 1) Pureza 2) Respuesta	2) Soluciones estándar	Limpiar después de usar.
Espectrofotómetros de absorción atómica (flama)	- Cada 4 meses - Cada 6 meses	1) Sensibilidad 2) Límite de detección - Sensibilidad en lámparas más usadas	1) Solución estándar del elemento específico a ser determinado 2) Solución estándar diluida del elemento específico a ser determinado y que dé una respuesta igual al doble de la línea base a la máxima expansión posible Igual que el procedimiento anterior para sensibilidad	1) Aspirar la solución estándar y determinar la absorbancia. Comparar sensibilidad contra resultados previos. 2) Aspirar la solución estándar 8 veces consecutivas la solución cuya concentración dé un mínimo de dos veces la línea base para cada aspiración represente el límite de detección. Comparar el límite de detección contra resultados previos. - Emplear corrector de fondo siempre que sea posible, especialmente a longitudes de onda inferiores a 300 nm. - Optimizar parámetros del instrumento antes de las verificaciones. Igual que el procedimiento anterior para sensibilidad.

Apéndice 2.- Verificaciones y mantenimiento preventivo de instrumentos de laboratorio.

INSTRUMENTO	FRECUENCIA DE VERIFICACION	PARAMETROS POR VERIFICAR	MATERIALES DE REFERENCIA U ESTANDARES	PROCEDIMIENTOS DE VERIFICACION U CONSIDERACIONES ESPECIALES
Espectrofotómetros de absorción atómica (horno)	- Cada 4 meses	- Sensibilidad - Reproducibilidad	Solución estándar del elemento específico a ser determinado	<p>Injectar la solución estándar en el horno 8 veces. Comparar sensibilidad y reproducibilidad contra resultados previos.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cambiar piezas de grafito para la prueba - La reproducibilidad debe estar dentro del 10 % - Utilizar corrector de fondo siempre que sea posible
Cromatógrafos de gas	<ul style="list-style-type: none"> - Cada 4 meses - Cada vez que se use - Cada vez que se use o semanalmente 	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatura del horno - Septum - Inserto de fibra de vidrio 	Pirómetro indicador de referencia	<ul style="list-style-type: none"> Reemplazar septum. Reemplazar el inserto de fibra de vidrio.
(Detector de conductividad térmica)	- Cada 4 meses o cada vez que se use	<ul style="list-style-type: none"> - Resolución - Sensibilidad - Reproducibilidad - Tiempos de retención - Nivel de ruido 		<p>Comparar cada parámetro contra corridas previas.</p> <p>Emplear los mismos ajustes para las pruebas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Misma columna y flujo de gas portador: - Igualas temperaturas que en corridas previas para: horno, inyector y detector. - Igual volumen inyectado del estándar.

Número de observaciones	Factor para el gráfico \bar{X}	Factores para el gráfico R	
		Límite de control inferior	Límite de control superior
n	A_2	D_3	D_4
2	1.88	0	3.27
3	1.02	0	2.57
4	0.73	0	2.28
5	0.58	0	2.11
6	0.48	0	2.00
7	0.42	0.08	1.92
8	0.37	0.14	1.86
9	0.34	0.18	1.82
10	0.31	0.22	1.78
11	0.29	0.26	1.74
12	0.27	0.28	1.72
13	0.25	0.31	1.69
14	0.24	0.33	1.67
15	0.22	0.35	1.65

Apéndice 3.- Factores para determinar los límites de control

3 sigma en los gráficos de \bar{X} y R a partir de \bar{R} .

Tamaño del lote **Nivel II de inspección general**

2 - 8	A
9 - 15	B
16 - 25	C
26 - 50	D
51 - 90	E
91 - 150	F
151 - 200	G
201 - 500	H
501 - 1,200	J
1,201 - 3,200	K
3,201 - 10,000	L
10,001 - 35,000	M

Apéndice 4.- Letras-código según el tamaño del lote.

(de la norma MIL-STD-105 D)

