



WEC CONSULTORES

Analítica y Gestión de Calidad

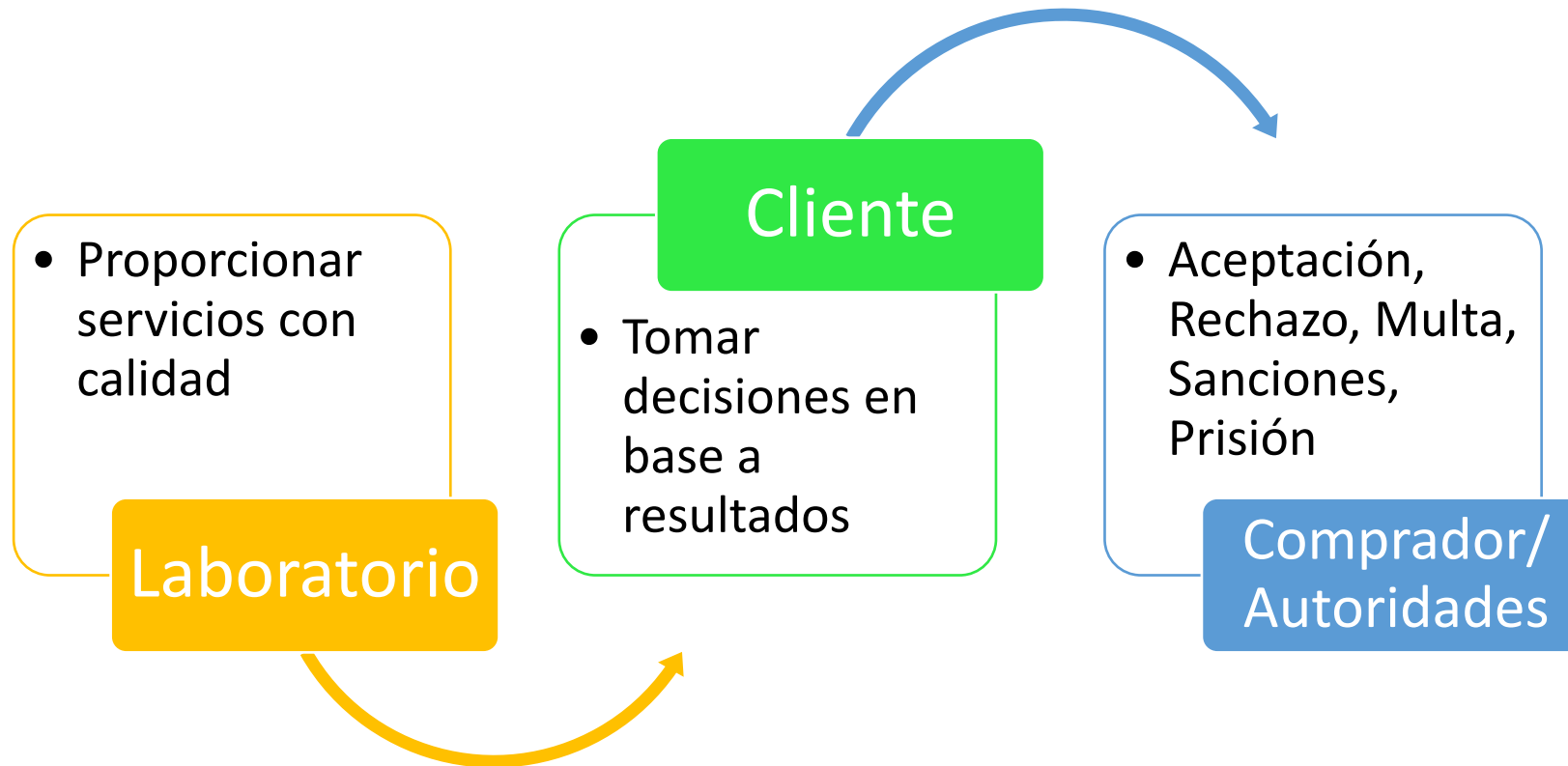
Validación de metodologías analíticas

Bioq. Roberto Núñez

Decisiones



Responsabilidad del Laboratorio



Validación

- Confirmación, a través de la aportación de evidencia objetiva, de que se han cumplido los requisitos para un uso o aplicación específico previsto
- *Permite al laboratorio demostrar que el método es adecuado para el uso previsto*



Validación vs. Verificación

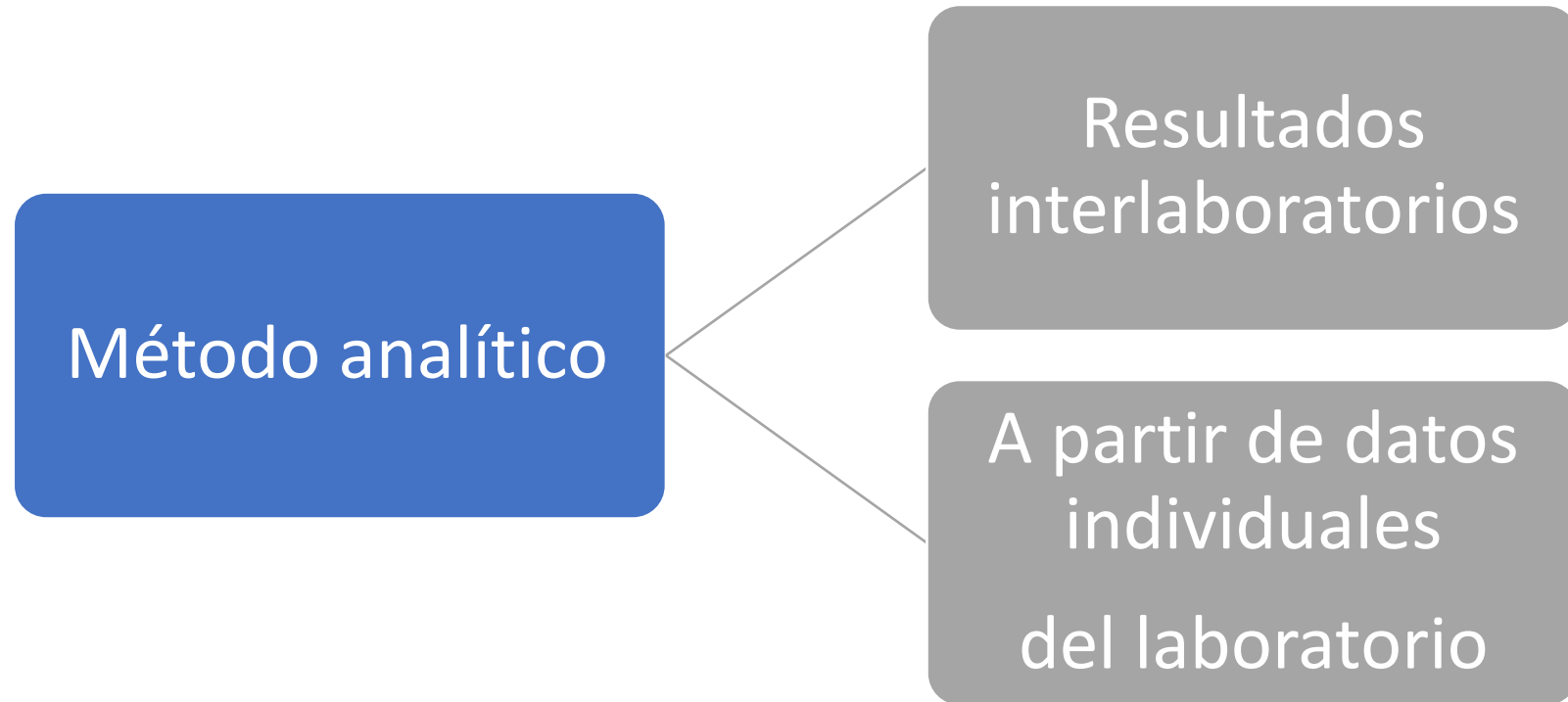
Validación

- Métodos no normalizados;
- Métodos diseñados/desarrollados por el laboratorio;
- Métodos normalizados usados fuera de su ámbito de aplicación;
- Ampliaciones o modificaciones de métodos normalizados.

Verificación

- Métodos normalizados:
 - ✓ ISO
 - ✓ AOAC
 - ✓ ASTM
 - ✓ CIPAC
 - ✓ USP
 - ✓ Etc.

Proceso de validación



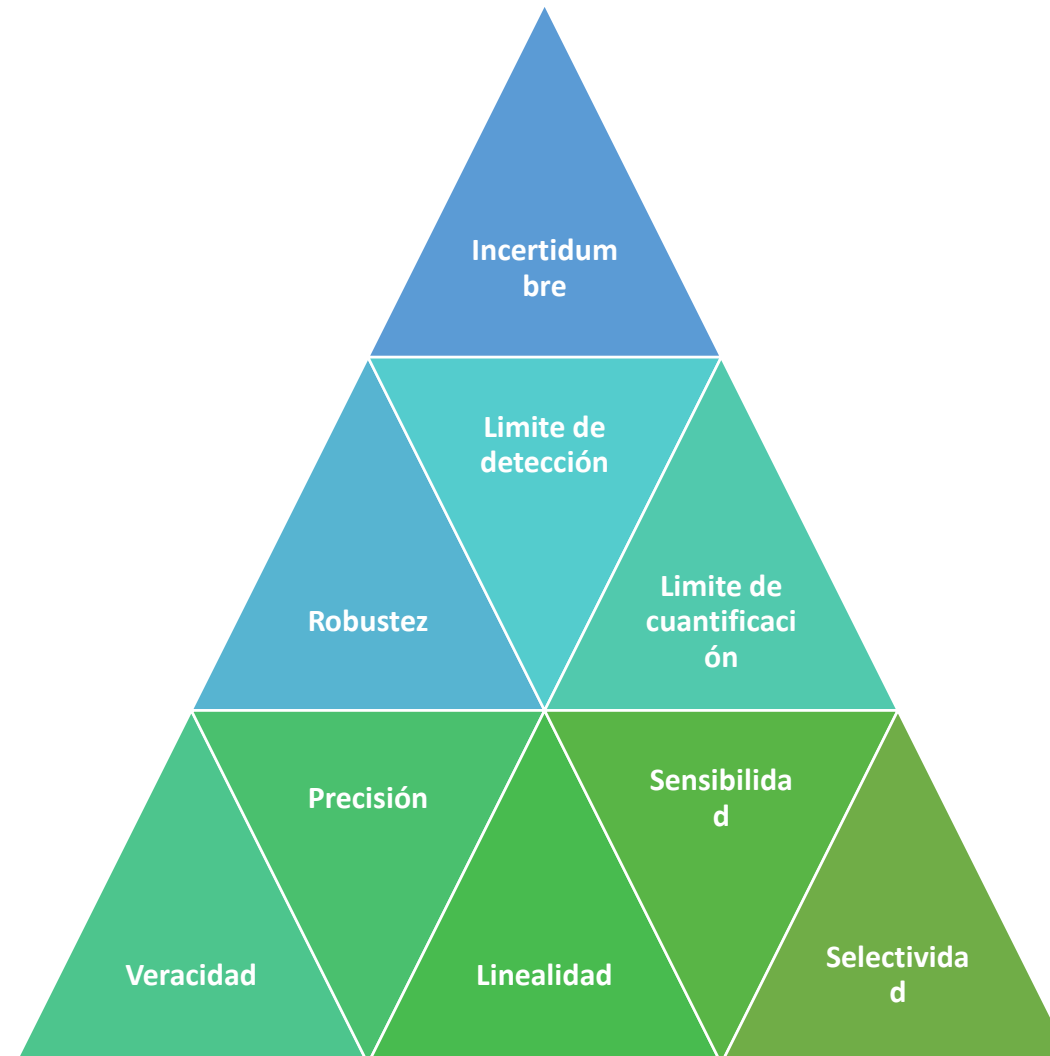
Parámetros de desempeño

Características de desempeño
Selectividad
Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)
Intervalo de trabajo
Sensibilidad analítica
Veracidad • Sesgo, recuperación
Precisión • repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad
Incertidumbre de medida ^a
Robustez
^a En sentido estricto, la incertidumbre de medida no es una característica del desempeño de un procedimiento de medida particular pero sí de los resultados obtenidos al usar dicho procedimiento.

Extensión de los estudios de validación

Característica de desempeño	Tipo de aplicación analítica			
	Ensayo de identificación	Ensayo de cuantificación de impurezas	Ensayo para límite de impurezas	Cuantificación del component principal
Selectividad	X	X	X	X
Límite de detección			X	
Límite de cuantificación		X		
Intervalo de trabajo incluyendo linealidad		X		X
Veracidad (sesgo)		X		X
Precisión (repetibilidad y precisión intermedia)		X		X

Parámetros de desempeño



Exactitud

1. Veracidad:

Grado de concordancia existente entre el valor medio obtenido de una gran serie de resultados y un valor aceptado como referencia.
(ISO 5725 - 1)

2. Precisión:

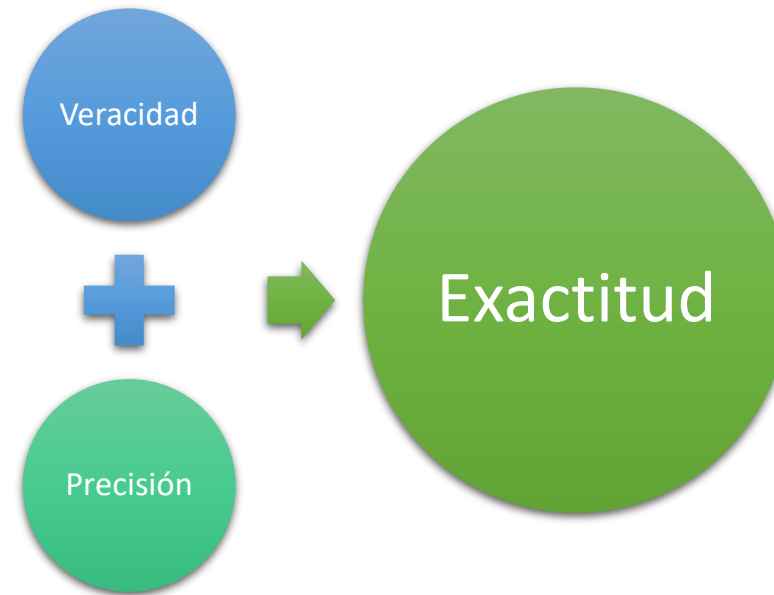
Grado de coincidencia existente entre los resultados independientes de un ensayo, obtenidos en condiciones estipuladas.
(ISO 5725 - 1)

Exactitud

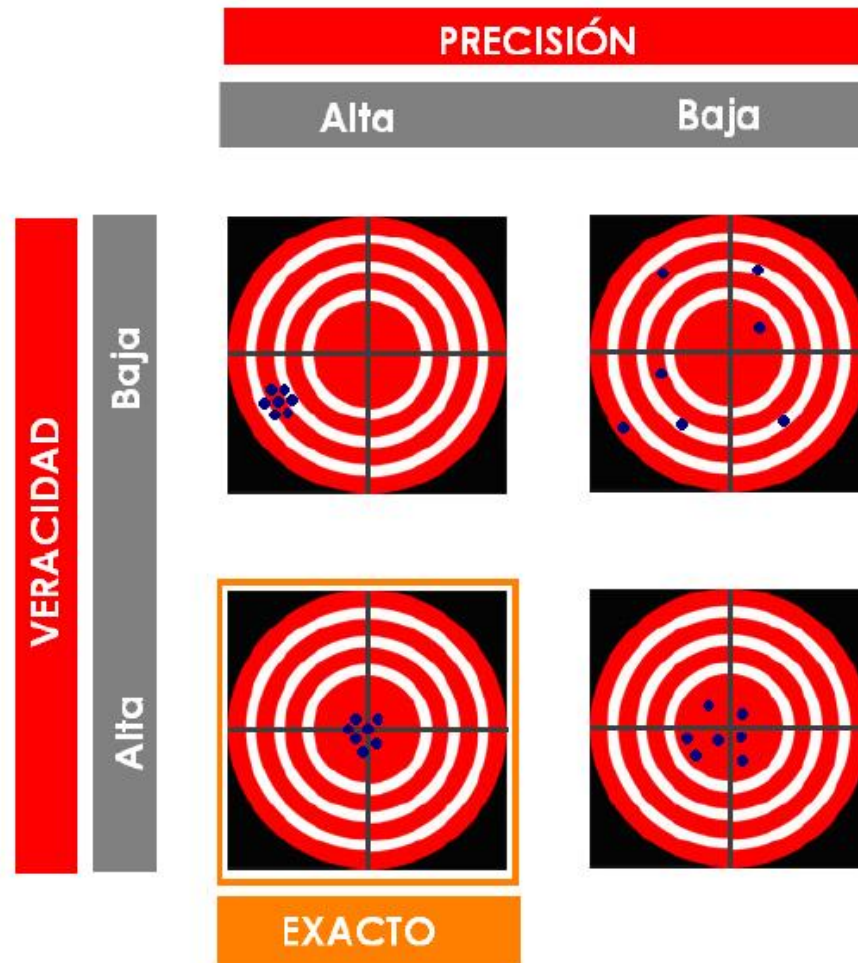
Exactitud:

Grado de concordancia existente entre el resultado del ensayo y un valor aceptado de referencia.

(ISO 5725 - 1)

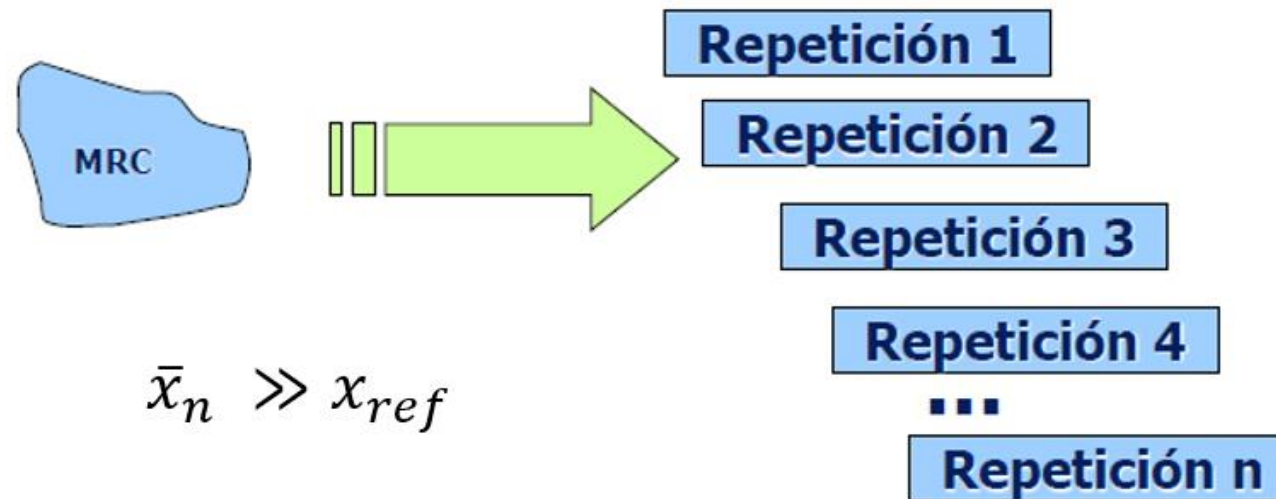


Exactitud



Evaluación de la Veracidad

- **Caso 1:** Medición de un Material de referencia con el método en estudio



Evaluación de la Veracidad

- Evaluación

- Sesgo

$$b = \bar{x} - x_{ref}$$

- Recuperación

$$\%R = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \cdot 100$$

TABLA DE % DE RECUPERACION

ANALITO	UNIDAD	RECUPERACIÓN ESTIMADO (%)
100	100%	98 – 102
10	10%	98 – 102
1	1%	97 - 103
0,1	0,10%	95 – 105
0,01	100 ppm	90 – 107
0,001	10 ppm	80 – 110
0,0001	1 ppm	80 – 110
0,00001	100 ppb	80 – 110
0,000001	10 ppb	60 – 115
0,0000001	1 ppb	40 – 120

Evaluación de la Veracidad

- Para un valor asignado de un material de referencia certificado de 20,1 mg/L de N-NO₂, los valores obtenidos son

Lectura	Resultado mg/L	(X-Xa)	Sesgos
1	20,4	20,4-20,1	0,3
2	20,8	20,8-20,1	0,7
3	20,6	20,6-20,1	0,5
4	20	20,0-20,1	-0,1
5	20,4	20,4-20,1	0,3
6	20,6	20,6-20,1	0,5
7	20,5	20,5-20,1	0,4
8	19,9	19,9-20,1	-0,2
9	20,3	20,3-20,1	0,2
10	20,3	20,3-20,1	0,2
Promedio	20,38	--	0,28
% Recuperación	101,4		

$$\%R = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \cdot 100$$

$$\%R = \frac{20,38}{20,1} \cdot 100 = 101,4$$

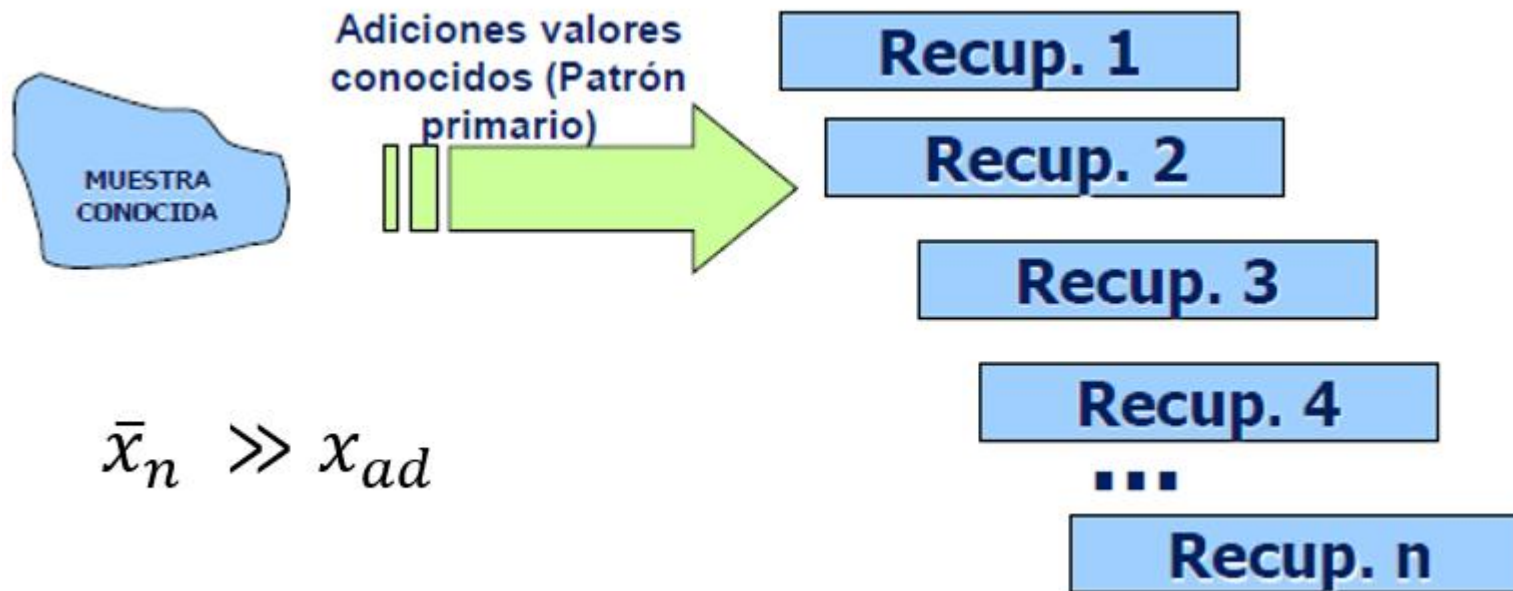
$$b = \bar{x} - x_{ref}$$

$$b = 20,38 - 20,1 = 0,28$$

1	1%	97 - 103
0,1	0,10%	95 - 105
0,01	100 ppm	90 - 107
0,001	10 ppm	80 - 110
0,0001	1 ppm	80 - 110

Evaluación de la Veracidad

- Caso 2: Medir blancos de matriz o muestras de ensayo no adicionadas y adicionadas con el analito de interés en un intervalo de concentraciones.



Evaluación de la Veracidad

- Evaluación

- Sesgo

$$b = \bar{x} - x_{ad}$$

- Recuperación

$$\%R = \frac{\bar{x}' - \bar{x}}{x_{ad}} \cdot 100$$

TABLA DE % DE RECUPERACION

ANALITO	UNIDAD	RECUPERACIÓN ESTIMADO (%)
100	100%	98 – 102
10	10%	98 – 102
1	1%	97 – 103
0,1	0,10%	95 – 105
0,01	100 ppm	90 – 107
0,001	10 ppm	80 – 110
0,0001	1 ppm	80 – 110
0,00001	100 ppb	80 – 110
0,000001	10 ppb	60 – 115
0,0000001	1 ppb	40 – 120

Evaluación de la Veracidad

- Para evaluar la veracidad, se adiciona a una muestra de referencia 35,4mg/L de Sulfato, los valores obtenidos son

Lectura	Mtra. Ref. mg/L	Fortificado mg/L
1	12,2	42,3
2	12,8	42,1
3	12,5	41,9
4	12,6	42,2
5	12,4	42,2
6	12,4	41,8
7	12,9	41,6
8	11,9	42,4
9	12,7	42,1
10	12,3	42,9
Promedio	12,47	42,15
% Recuperación		83,8

$$\%R = \frac{\bar{x}' - \bar{x}}{x_{ad}} \cdot 100$$

$$\%R = \frac{42,15 - 12,47}{35,4} \cdot 100 = 83,8$$

1 1% 97 - 103

0,1	0,10%	95 - 105
-----	-------	----------

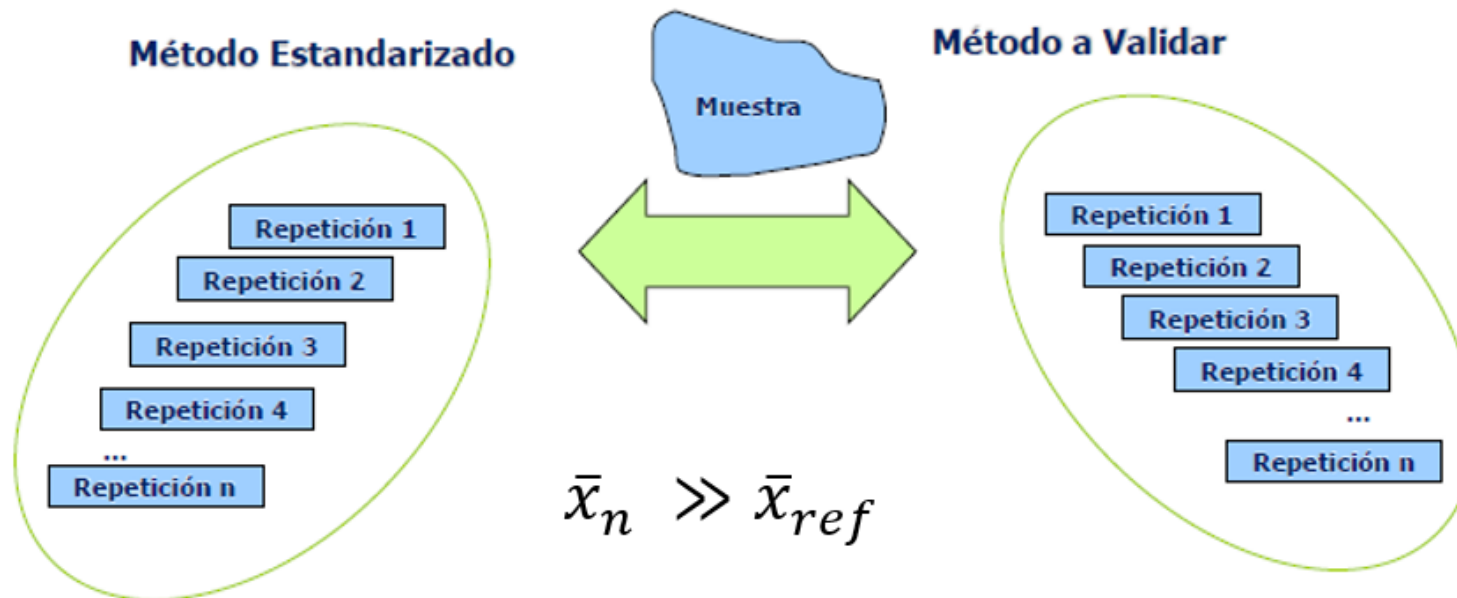
0,01 100 ppm 90 - 107

0,001	10 ppm	80 - 110
-------	--------	----------

0,0001 1 ppm 80 - 110

Evaluación de la Veracidad

- Caso 3: Medir el MR/muestra de ensayo utilizando el método candidato y el método alternativo



Evaluación de la Veracidad

- Evaluación

- Sesgo

$$b = \bar{x} - x_{ref}$$

- Recuperación

$$\%R = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \cdot 100$$

TABLA DE % DE RECUPERACION

ANALITO	UNIDAD	RECUPERACIÓN ESTIMADO (%)
100	100%	98 – 102
10	10%	98 – 102
1	1%	97 - 103
0,1	0,10%	95 – 105
0,01	100 ppm	90 – 107
0,001	10 ppm	80 – 110
0,0001	1 ppm	80 – 110
0,00001	100 ppb	80 – 110
0,000001	10 ppb	60 – 115
0,0000001	1 ppb	40 – 120

Evaluación de la Veracidad

- Para evaluar la veracidad, se realizó el análisis de una muestra de referencia aplicando el método a validar y un método estandarizado para el contenido de Cloruros en agua, los valores obtenidos son

Lectura	Método Prueba mg/L	Método Referencia mg/L
1	244,2	236,5
2	244,9	236,1
3	243,2	235,8
4	244,8	236,9
5	244,1	235,2
6	244,0	236,7
7	243,7	236,6
8	244,6	236,0
9	243,5	235,9
10	244,6	236,4
Promedio	244,16	236,21
% Recuperación		103,4

$$\%R = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} \cdot 100$$

$$\%R = \frac{244,16}{236,21} \cdot 100 = 103,4$$

1	1%	97 - 103
0,1	0,10%	95 - 105
0,01	100 ppm	90 - 107
0,001	10 ppm	80 - 110
0,0001	1 ppm	80 - 110
0,00001	100 ppb	80 - 110
0,000001	10 ppb	60 - 115



WEC CONSULTORES

Analítica y Gestión de Calidad

Gracias por la atención

WEC Consultores

www.weconsultores.com.py

asistencia@weconsultores.com.py

San Lorenzo - Paraguay