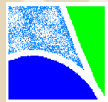


Evaluación del Impacto de Metales Pesados y otros Contaminantes en Suelos contaminados por actividades Antropogénicas y de Origen Natural

Aseguramiento y control de la Calidad. Validación de métodos en FRX



M.Sc Yoelvis Bolaños Alvarez

Investigador Agregado

Departamento de Estudios de la Contaminación Ambiental

Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cuba <https://www.ceac.cu>

E-mail: yoelvis@ceac.cu Email alternativo: yoelvisely@gmail.com

https://www.researchgate.net/profile/Yoelvis_Bolanos

Teléf.: +53 54354427



SENER

SECRETARÍA DE ENERGÍA



ININ

INSTITUTO NACIONAL
DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES



2023
AÑO DE
Francisco
VILLA

EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO

Temas a tratar:

- **Conceptos generales**

- Definición de calidad
- Necesidad del Aseguramiento y el Control de la calidad
- Normas aplicables
- Trazabilidad de las mediciones

- **Principales acciones para la validación de métodos**

- Principales características para la evaluación del desempeño del método

- **Control de calidad**

- Interno
- Externo

¿Qué es la Calidad?....ISO 9000:2015

El grado en que un conjunto de *características inherentes cumple los requisitos...*

- La calidad puede utilizarse con adjetivos como pobre, bueno, excelente...
- “*Inherente*”, en contraposición a “asignado”, significa que existe en algo, especialmente como característica permanente...
- “*Requisito*”: Necesidad o expectativa declarada, generalmente implícita u obligatoria:
 - *Declarada*: significa generalmente explícito en un documento.
 - Generalmente implícito significa que es costumbre o práctica común de la organización, sus clientes y otras partes interesadas.
 - *Requisito* es la expresión en el contenido de un documento que transmite los criterios que deben cumplirse si se pretende la conformidad con el documento y de los que no se permite ninguna desviación.

Aseguramiento y Control de la Calidad



Aseguramiento de la Calidad: principios, métodos, protocolos y procedimientos establecidos y mantenidos por una empresa para garantizar que la calidad de sus productos y servicios sea consistentemente alta y cumpla con los estándares organizacionales y regulatorios.



ISO:9000: 3.3.6. orientada a proporcionar confianza en que se cumplirán los requisitos de calidad

Control de calidad: es la inspección de calidad de los productos para evaluar si pasan ciertos estándares o normas de calidad antes de ser enviados a los clientes



ISO:9000: 3.3.6. orientada al cumplimiento de los requisitos de calidad

Necesidad del Aseguramiento de la Calidad

- Hoy en día, los clientes exigen cada vez más que los productos se suministren con aquellas características que satisfagan sus necesidades y expectativas.
- Dado que las necesidades y expectativas de los clientes cambian, y debido a las presiones de la competencia y los avances tecnológicos, los proveedores se ven impulsados a mejorar continuamente sus productos y servicios.
- El desarrollo acelerado de las técnicas analíticas hace de la práctica de la Química Analítica un campo en el que la competitividad viene definida en última instancia por la confianza de los clientes, basada en la aceptación de los resultados y servicios prestados.
- La gestión de la calidad constituye una práctica que anima a las organizaciones a analizar los requisitos del cliente, a definir los procesos que contribuyen a la obtención de un producto aceptable para el cliente y a mantener estos procesos bajo control con el fin de mejorar la calidad de los servicios prestados y aumentar la probabilidad de aumentar la satisfacción del cliente.

Necesidad del Aseguramiento de la Calidad

- Aumento de la demanda de resultados analíticos fiables por parte de los clientes
- No hay tantos métodos XRF aprobados por los organismos internacionales de normalización
- Insuficiente consenso sobre cómo informar los resultados de los análisis de XRF
- Diferentes enfoques para mostrar el desempeño de los métodos analíticos: **Necesidad armonización!!!**

Normativa aplicable a la calidad

- **ISO 9000:2015.** Sistemas de gestión de la calidad. Fundamentos y vocabulario.
- **ISO 9001:2015.** Sistemas de gestión de la calidad. Requisitos.
- **ISO/IEC 17025:2017.** Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y laboratorios de ensayo y calibración.
- **JCGM 200:2012.** Vocabulario internacional de metrología. Conceptos básicos y generales y términos asociados (3.rd edition).
- **Guía EURACHEM / CITAC:** Guía de la Calidad en Química Analítica: Una ayuda para la Acreditación. Tercera edición, 2016.
- Normas nacionales de validación.

Conceptos y significado en la práctica analítica

Trazabilidad de los resultados de XRF

...la propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la que puede relacionarse con referencias declaradas, normalmente de los estándares nacionales o internacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones, todas ellas con incertidumbres declaradas".

- Análisis de materiales de referencia certificados o la comparación con los resultados obtenidos por métodos alternativos, aceptados como métodos de referencia.
- La expresión de los resultados debe incluir las incertidumbres declaradas (contribución: preparación de muestras, calibración, medición, y el modelo de cuantificación aplicado).
- Práctica interna de control de calidad (complementada con intercomparaciones).



Documentación clara y suficiente (condiciones de medición, procedimiento de calibración, cálculos) en los **procedimientos operativos**

Conceptos y significado en la práctica analítica

- **ISO/IEC 17025:2017.** Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y laboratorios de ensayo y calibración.

5 Requisitos relativos a la estructura

5.5 El laboratorio debe:

- a) definir la organización y la estructura de gestión del laboratorio, su ubicación dentro de una organización matriz, y las relaciones entre la gestión, las operaciones técnicas y los servicios de apoyo;
- b) especificar la responsabilidad, autoridad e interrelación de todo el personal que dirige, realiza o verifica el trabajo que afecta a los resultados de las actividades de laboratorio;
- c) **documentar sus procedimientos** en la extensión necesaria para **asegurar** la aplicación coherente de sus actividades de laboratorio y **la validez de los resultados.**

Conceptos y significado en la práctica analítica

- **ISO/IEC 17025:2017.** Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y laboratorios de ensayo y calibración.

6.5 Trazabilidad metrológica

6.5.2 El laboratorio debe asegurarse de que los resultados de la medición sean trazables al Sistema Internacional de Unidades (SI) mediante:

- a) la calibración proporcionada por un laboratorio competente; o

NOTA 1 Los laboratorios que cumplen con los requisitos de este documento se consideran competentes.

- b) los valores certificados de materiales de referencia certificados proporcionados por productores competentes con trazabilidad metrológica establecida al SI; o

NOTA 2 Los productores de materiales de referencia que cumplen con los requisitos de la Norma ISO 17034 se consideran competentes.

- c) la realización directa de unidades del SI aseguradas por comparación, directa o indirecta, con patrones nacionales o internacionales.

Conceptos y significado en la práctica analítica

- **ISO/IEC 17025:2017.** Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y laboratorios de ensayo y calibración.

7 Requisitos del proceso

7.2.2 Validación de los métodos

7.2.2.1 El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos desarrollados por el laboratorio y los métodos normalizados utilizados fuera de su alcance previsto o modificados de otra forma. La validación debe ser tan amplia como sea necesaria para satisfacer las necesidades de la aplicación o del campo de aplicación dados.

Conceptos y significado en la práctica analítica

- **ISO/IEC 17025:2017.** Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y laboratorios de ensayo y calibración.

7.6 Evaluación de la incertidumbre de medición

7.6.1 Los laboratorios deben identificar las contribuciones a la incertidumbre de medición. Cuando se evalúa la incertidumbre de medición, se deben tener en cuenta todas las contribuciones que son significativas, incluidas aquellas que surgen del muestreo, utilizando los métodos apropiados de análisis.

7.6.2 Un laboratorio que realiza calibraciones, incluidas las de sus propios equipos, debe evaluar la incertidumbre de medición para todas las calibraciones.

7.6.3 Un laboratorio que realiza ensayos debe evaluar la incertidumbre de medición. Cuando el método de ensayo no permite una evaluación rigurosa de la incertidumbre de medición, se debe realizar una estimación basada en la comprensión de los principios teóricos o la experiencia práctica de la realización del método.

Conceptos y significado en la práctica analítica

- **ISO/IEC 17025:2017.** Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y laboratorios de ensayo y calibración.

7.7 Aseguramiento de la validez de los resultados

7.7.2 El laboratorio debe hacer seguimiento de su desempeño mediante **comparación con los resultados de otros laboratorios**, cuando estén disponibles y sean apropiados. Este seguimiento se debe planificar y revisar y debe incluir, pero no limitarse a, una o ambas de las siguientes:

a) **participación en ensayos de aptitud;**

NOTA La Norma ISO/IEC 17043 contiene información adicional sobre los ensayos de aptitud y los proveedores de ensayos de aptitud. Se consideran competentes los proveedores de ensayos de aptitud que cumplen los requisitos de la Norma ISO/IEC 17043.

b) **participación en comparaciones interlaboratorio diferentes de ensayos de aptitud.**

Temas a tratar:

- **Conceptos generales**

- Definición de calidad
- Necesidad del Aseguramiento y el Control de la calidad
- Normas aplicables
- Trazabilidad de las mediciones

- **Principales acciones para la validación de métodos**

- Principales características para la evaluación del desempeño del método

- **Control de calidad**

- Interno
- Externo

PLAN DE VALIDACIÓN

- ✓ Necesidades del cliente
 - Requisitos
- ✓ Posibilidad analítica
- ✓ Condiciones internas del laboratorio
 - Legislación
 - Equipamiento
 - Recursos

PREGUNTA	COMENTARIO
¿Cuánta muestra está disponible y es homogénea la misma?	Se tiene presente en los requisitos de la reproducibilidad, repetibilidad o especificidad.
En que rango de concentración se utilizará el método: ¿Próximo al límite de cuantificación o a mayores concentraciones?	Afecta los requisitos de linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, reproducibilidad y repetibilidad.
¿Cómo se asegurará la veracidad?	Comparando con materiales de referencia pertinentes o participando en programas de ensayos de aptitud.
Qué requisitos medioambientales deben cumplirse: - ¿Consideraciones respecto a la seguridad del personal? - ¿Descargas peligrosas al medio ambiente?	Las condiciones circundantes pueden influir en el análisis a través de temperaturas extremas o partículas en el aire. Esta consideración afecta los requisitos de robustez, y así indirectamente, los requisitos para el personal, el equipamiento, los reactivos y el local.
¿Cuáles son las limitaciones financieras?	En laboratorios con actividad comercial: Si el uso futuro del método genera ingresos menores que el costo de validarlo, sería poco sensato utilizarlo.

Principales acciones para la validación de métodos

Principales características para la evaluación del desempeño del método:

- Selectividad
 - Sensibilidad y límites de detección
 - Linealidad
 - Precisión
 - Veracidad
 - Robustez
- Exactitud de los resultados

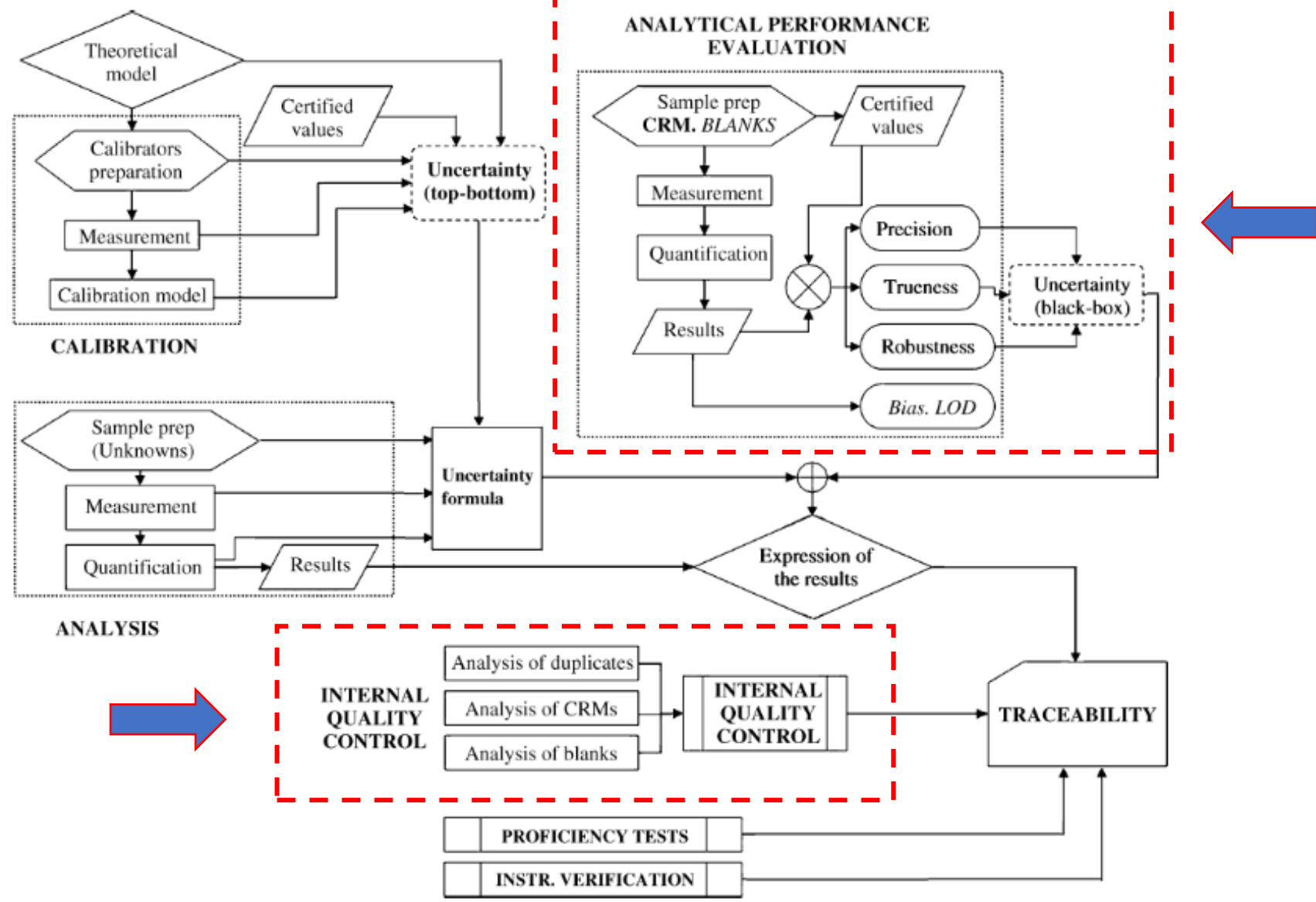


Figure 1. Flow chart for method implementation and quality management in EDXRF.

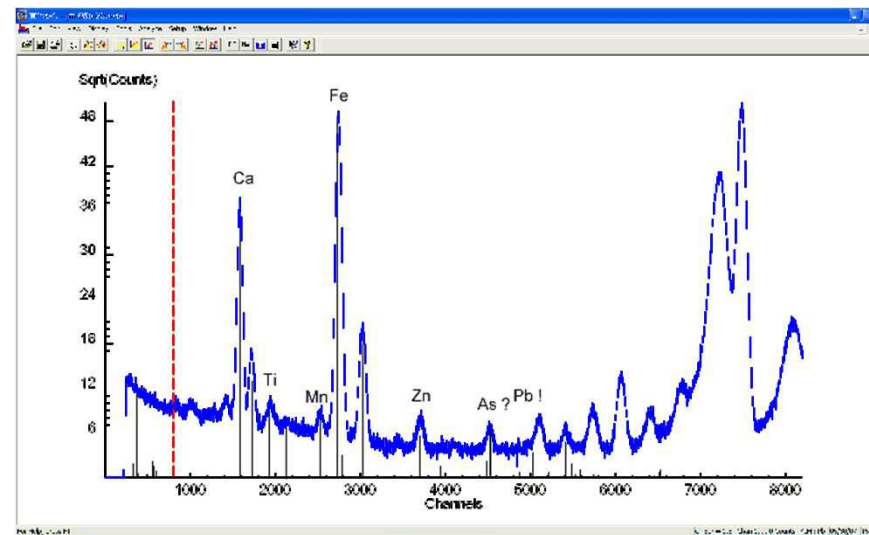
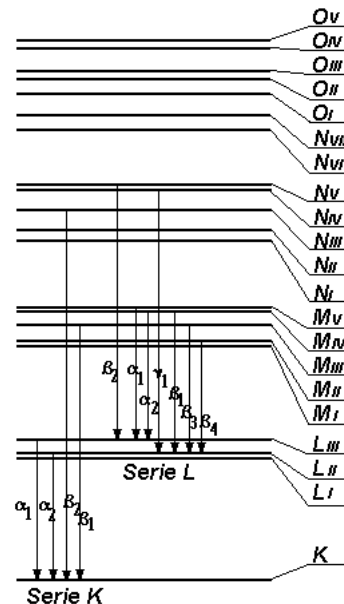
Principales acciones para la validación de métodos

Selectividad (JCGM 200:2012)

...la propiedad de un sistema de medición, utilizado con un procedimiento de medición especificado, por el que proporciona valores de magnitudes medidas para uno o más mesurandos, de forma que los valores de cada mesurando son independientes de otros mesurandos u otras magnitudes del fenómeno, cuerpo o sustancia investigada

- La selección inequívoca de la medición se basa en la emisión característica de emisión/difracción

A menos que haya fuertes interferencias: Fe-K α , Co-K β ; As-K α , Pb-L α



Principales acciones para la validación de métodos

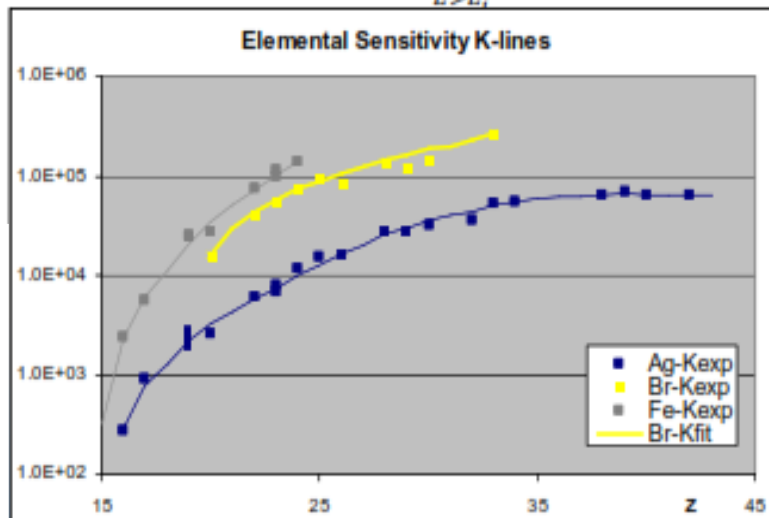
Sensibilidad (JCGM 200:2012)

...cociente del cambio en una indicación de un sistema de medición y el cambio correspondiente en un valor de una cantidad que se está midiendo

En FRX: respuesta del instrumento a la unidad de concentración de un elemento determinado

$$I_i = \varepsilon(E_i) w_i \int_{E > E_i^{ab}}^{E_{max}} G K_i A(E_0, E_i) R_i(E_0, E_j) I_0(E_0) dE_0$$

$$S_i(E_0) = \frac{I_i}{w_i A(E_0, E_i)} = G \varepsilon(E_i) \int_{E > E_i^{ab}}^{E_{max}} K_i I_0(E_0) dE_0 [s^{-1} mA^{-1} g^{-1} cm^2]$$



$$A_s(E_0, E_i) = \frac{1 - e^{-\left[\frac{\mu_s(E_0)}{\sin \theta} + \frac{\mu_s(E_i)}{\sin \vartheta} \right] \rho X}}{\frac{\mu_s(E_0)}{\sin \theta} + \frac{\mu_s(E_i)}{\sin \vartheta}}, \text{ Attenuation in the sample}$$

$$K_i(E_0) = \frac{J_i^k - 1}{J_i^k} w_i^k f_i^{K\alpha} \tau_i(E_0) \text{ X-ray production (all FP)}$$

$R_i(E_0, E_j)$ Considers the enhancement of x-ray production of element i by the characteristic of other major elements j present in the sample and having characteristic energies larger than absorption edge of element i

$I_0(E_0)$ Is the probability distribution by energies of the excitation radiation

$\varepsilon(E_i)$ Is the efficiency of the detector for energy E_i

G Is the overall effective solid angle

Principales acciones para la validación de métodos

Límite de detección

- **JCGM 200:2012:** valor de una magnitud medida, obtenido mediante un procedimiento de medición, para el que la probabilidad de afirmar falsamente la ausencia de un componente en un material es β , dada una probabilidad α de afirmar falsamente su presencia.
- **IUPAC:** El límite de detección, expresado como la concentración x_L , se deriva de la medida más pequeña y_L que puede detectarse con una certeza razonable

$$y_L = \bar{y}_{bl} + k s_{bl}$$

Desviación estándar de la respuesta de los blancos

una constante \rightarrow

Media de la respuesta del blanco

Utilizar la convención (IUPAC) $k = 3$

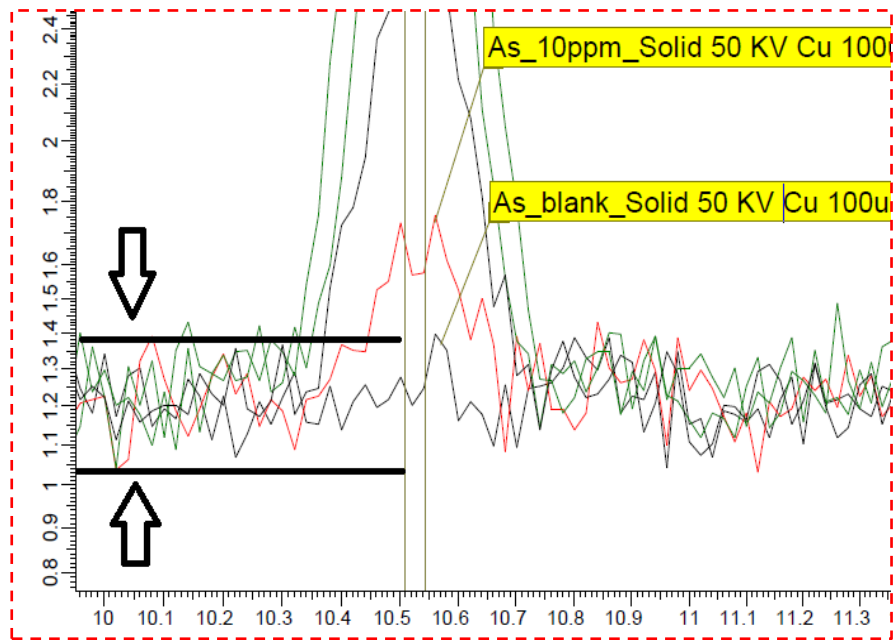
$$x_L = \frac{k s_{bl}}{m}$$

Sensibilidad

Principales acciones para la validación de métodos

Límite de detección en XRF

- La principal contribución a la señal de ruido en los espectros XRF procede del continuo bajo el pico (N_{cont})
- También se observan algunos picos en: una medición realizada para una muestra en blanco con un área neta de pico N_{blank} , o en ausencia de muestra (fondo instrumental, área neta de pico N_{bkgd})



$$LOD = 3 \times SD_{\text{ruido}}$$

$$LOD_i = \frac{3\sqrt{N}}{t_{meas} S_i}$$



- Ruido
- Tiempo medición
- Sensibilidad



- Continuo
- Blanco de muestra
- Fondo instrumental

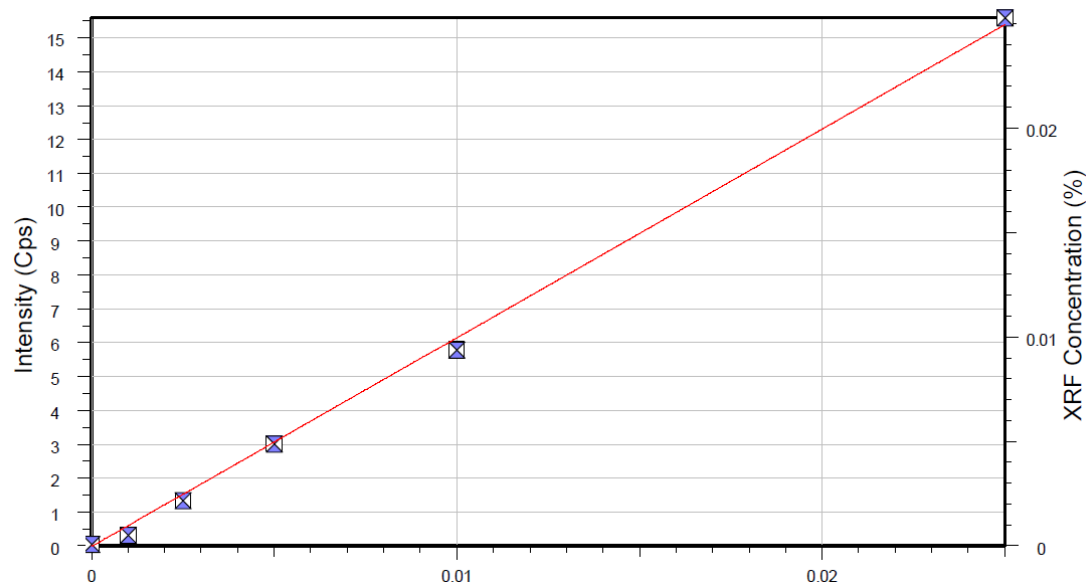
$$LOD_i = \frac{3\sqrt{N_{cont} + N_{blank} + N_{bkgd}}}{t_{meas} S_i} = \frac{3\sqrt{I_{cont} + I_{blank} + I_{bkgd}}}{\sqrt{t_{meas}} S_i}$$

Principales acciones para la validación de métodos

Linealidad y rango de trabajo

Carácter lineal del modelo de calibración

- Afectado por diferencias en la atenuación de la muestra
 - ✓ En XRF, el desconocimiento del contenido de los elementos no detectados puede dificultar la corrección adecuada de la atenuación
- Para la regresión lineal, debe definirse el intervalo de concentración aplicable



Estándares: Materiales de Referencia Certificados



Principales acciones para la validación de métodos

Estándares: Calibración empírica

- Las concentraciones de los estándares deben conocerse con un mayor grado de precisión y exactitud que el requerido para el análisis.
- Los estándares deben ser de la misma matriz que las muestras que se van a analizar.
- Número ideal de estándares requeridos para un método puramente empírico, $N=(E+1)^2$, $N=\#$ de estándares, $E= \#$ de Elementos.

Principales acciones para la validación de métodos

Precisión

ISO/IEC 17025: medida de la concordancia entre los resultados (dispersión de los resultados de análisis repetidos)

En XRF:

$$\sigma_{Total} = \sqrt{\sigma_{Est.Conteo}^2 + \sigma_{Instrumento}^2 + \sigma_{Prep.muestra}^2}$$

- Relacionado con la estadística de conteo...normalmente comparable a la dispersión de mediciones repetidas (repetibilidad)

$$\sigma = \sqrt{N_i} = \sqrt{I_i t_{meas}}$$

- En casos de preparación compleja de muestras, determinada como reproducibilidad de réplicas independientes.

$$\sigma = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}}$$

Principales acciones para la validación de métodos

Precisión

- **Repetibilidad:** supone dar la más pequeña variación de los resultados (intra-ensayo)

Mismo equipo y mismo laboratorio, con el mismo tiempo de espera

	(a) 10 pellets / 1 measurement		(b) 1 pellets / 10 measurements	
	Intensity (KCps)	RSD (%)	Intensity (KCps)	RSD (%)
Na	0.063	8.8	0.079	4.2
Mg	1.081	2.6	1.119	2.4
Al	1.110	7.1	1.173	1.6
P	9.339	3.2	9.272	3.4
S	5.024	3.7	5.189	1.7
K	99.297	2.3	101.216	2.0
Ca	43.631	1.5	45.056	1.4
Mn	0.585	4.0	0.610	2.0
Fe	24.450	6.0	26.908	1.4
Co	0.419	3.0	0.425	3.5
Zn	12.782	2.6	13.565	0.9
As	12.508	7.9	13.901	1.2
Sr	3.466	2.7	3.525	1.9
Pb	11.490	7.7	12.640	1.1

Desviación estándar de la Repetibilidad (s_r)

$$\frac{\sum (\bar{x} - \bar{x})^2}{1}$$

$$S_R > S_r$$

Ejemplos de precisión relativa (%) entre técnicas

Como desviación típica relativa (5 replicas):

- Concentraciones > 3 LOD

Elementos	PIXE	Técnicas	XRF ^(b)	XRF ^(c)	TXRF ^(d)	RSD
Na, Mg ^(a)	5-10		5-10	10-20	20-30	
Al, Si, P, S, Cl ^(a)	< 5		5-10 Flame AAS	< 5	5-10	≈ 0.5 %
K, Ca, Ti, V	< 5		5-10 ICP-OES	< 5	< 5	≈ 1.5 %
Cr, Mn, Fe	5-10		5-10 ET-AAS	< 5	< 5	≈ 3-5 %
Ni, Cu, Zn	> 10 ^(e)		< 5 ICP-MS	< 5	< 5	≈ 2-3 %
As, Pb				5-10 ^(f)		
Br, Rb, Sr	> LOD ^(e)		< 5	< 5	< 5	
Y, Zr, Nb			< 5	< 5	< 5	

C. Vandecasteele, C.B. Block, Modern Methods for Trace Element Determinations, John Wiley & Sons, England, 1993

Notas:

- Medición en vacío,
- Excitación: Tubo + Filtros
- Excitación: Tubo + ST
- Mo + Monocromador)
- Disminución de la sensibilidad, DL elevado,
- Interferencias mutuas

Principales acciones para la validación de métodos

Veracidad (ISO/IEC 17025)

...como medida del grado de concordancia entre la media aritmética de un gran número de resultados y el valor de referencia verdadero o aceptado

En XRF:

- La veracidad de los resultados obtenidos sólo puede evaluarse cuando las incertidumbres de los valores de referencia son comparables a la precisión del método.
- La veracidad es afectada por:
 - ✓ Corrección inadecuada de los efectos de atenuación / reforzamiento
 - ✓ Presencia de picos espurios procedentes del fondo instrumental o contribución del blanco (fuente de sesgo)
 - ✓ Utilización de modelos inadecuados (fuente de sesgo)

Principales acciones para la validación de métodos

Veracidad (enfoques)

- La veracidad es evaluada por la medición de MRC
- Comparación con resultados obtenidos por otros métodos
- Experimentos de recuperación utilizando muestras adicionadas

Principales acciones para la validación de métodos

Veracidad

- Determinación de la veracidad por la medición de MRC (medir 10 veces)

Sesgo Absoluto

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

Toma en cuenta los efectos del sesgo del método y del laboratorio.

Sesgo relativo (%)

$$b(\%) = \frac{\bar{x} - x_{\text{ref}}}{x_{\text{ref}}} \times 100$$

Pueden utilizarse para evaluar veracidad cuando se utiliza un método alternativo para medir muestra de referencia

Recuperación aparente (%)

$$R(\%) = \frac{\bar{x}}{x_{\text{ref}}} \times 100$$

Ejemplos de Sesgo relativo (%) entre técnicas

Como desviación relativa de en los resultados del análisis de CRM

Elementos	PIXE	XRF ^(b)	XRF ^(c)	TXRF ^(d)
Na, Mg ^(a)	> 15-20	> 20-30	> 30	> 30
Al, Si, P, S, Cl ^(a)	10-20	15-25	15-20	15-20
K, Ca, Ti, V	< 5	5-10	5-10	5-10
Cr, Mn, Fe	5-10	5-10	< 5	< 5
Ni, Cu, Zn	> 10 ^(e)	< 5	< 5	< 5
As, Pb			5-10 ^(f)	
Br, Rb, Sr	> LOD ^(e)	< 5	< 5	< 5
Y, Zr, Nb		< 5	< 5	< 5

Notas:

- a) Medición en vacío,
- b) Excitación: Tubo + Filtros
- c) Excitación: Tubo + ST
- d) Mo + Monocromador)
- e) Disminución de la sensibilidad, DL elevado,
- f) Interferencias mutuas

Principales acciones para la validación de métodos

Veracidad

- La veracidad es evaluada utilizando z-score

$$z = \frac{(x_{cert} - x_{meas})}{\sigma_{cert}}$$

σ_{cert} es desviación estándar del material de referencia certificado

Z-scores

Principales acciones para la validación de métodos

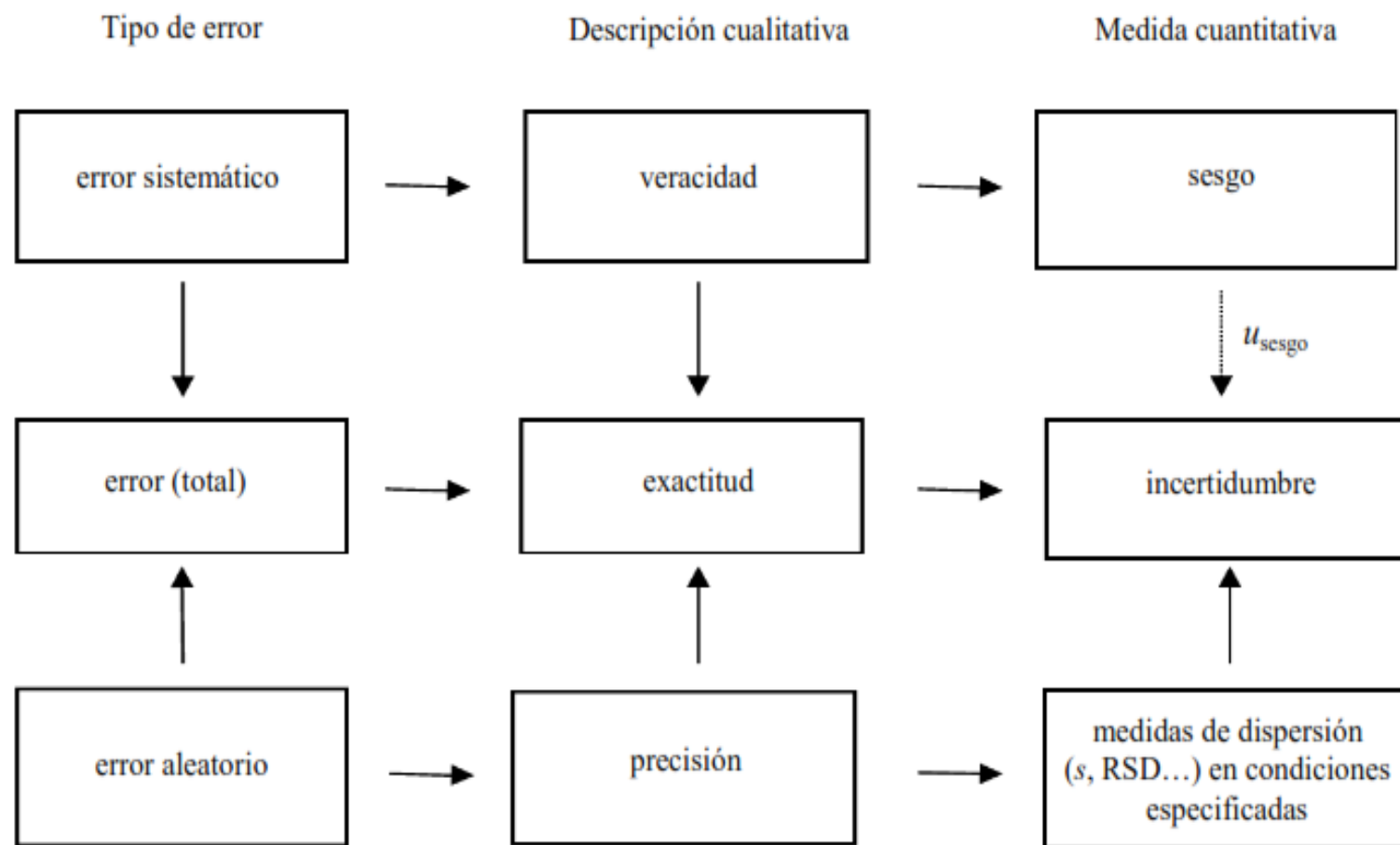


Figura 4 – Ilustración de las relaciones entre algunos conceptos fundamentales utilizados para describir la calidad de los resultados de medición (basada en el trabajo de Menditto et al.

Principales acciones para la validación de métodos

Robustez

La “robustez” de un procedimiento analítico es "una medida de su capacidad para permanecer no afectado por pequeñas variaciones premeditadas de los parámetros del método.

- Medida de fiabilidad del método
- Seleccionar variables que más afecten significativamente el desempeño del método
 - ✓ Masa de la muestra
 - ✓ Granulometría
 - ✓ Cantidad de binder
 - ✓ Otros

Determinar efecto de cada variable
(pruebas de significación)

Temas a tratar:

- **Conceptos generales**

- Definición de calidad
- Necesidad del Aseguramiento y el Control de la calidad
- Normas aplicables
- Trazabilidad de las mediciones

- **Principales acciones para la validación de métodos**

- Principales características para la evaluación del desempeño del método

- **Control de calidad**

- Interno
- Externo

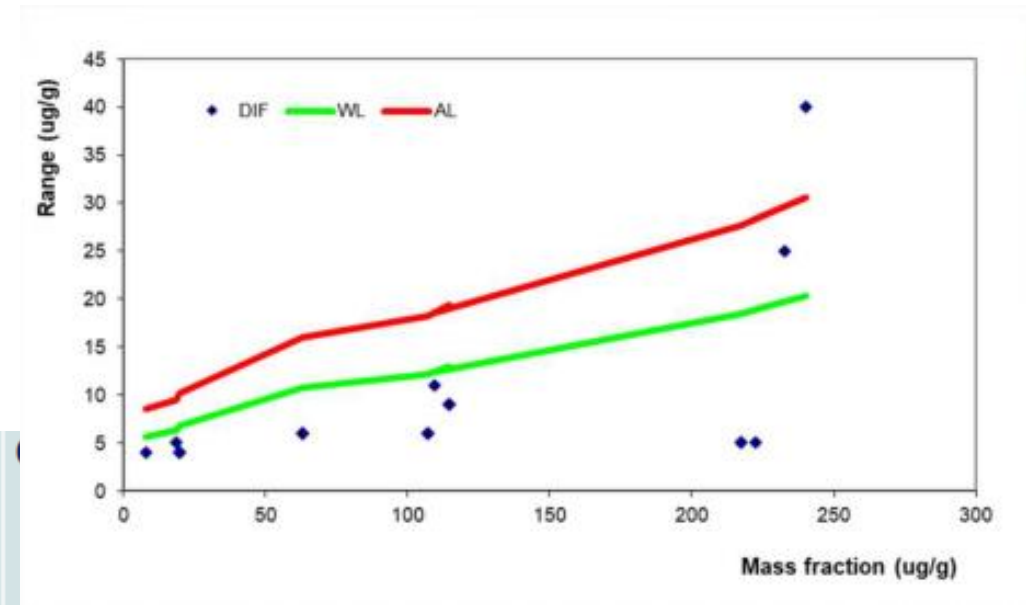
Control de Calidad. Fundamentos

- Basado en control estadístico, que se corresponde con la estabilidad de operación y sobre procedimiento analítico aplicado.
 - ✓ *Por ejemplo: no aplica para muestras con matrices desconocidas, rara vez analizado por el laboratorio*
- Los límites de control se basan en los valores estimados de estos parámetros y deben ser más estrechos que los requisitos de “idoneidad para el propósito”.
- **Control de la Calidad Interno**
 - ✓ Muestras duplicadas (precisión)
 - ✓ Muestras control (estabilidad de la operación)
 - ✓ Materiales de referencia certificados (veracidad)
 - ✓ Análisis de blancos (límites de detección)

Interno

Análisis de muestras duplicadas

- Evaluación de la precisión



Frequency of realization	Types of matrices (M)	Expected variability in mass fraction	Samples in the batch (N)	n=
--------------------------	-----------------------	---------------------------------------	--------------------------	----

Excel worksheet QC Análisis de duplicados disponible en: Nuclear Science and Instrumentation Portal >>> Downloads and Databases >>> Excel Tools

Frequent	M = 1	Broad	N < 20	0.5
Frequent	M = 1	Broad	N > 20	≥

0.5 * N 1 replicate of one control 1

https://nucleus.iaea.org/sites/nuclear-instrumentation/Software/...

IAEA Nuclear Instrumentation

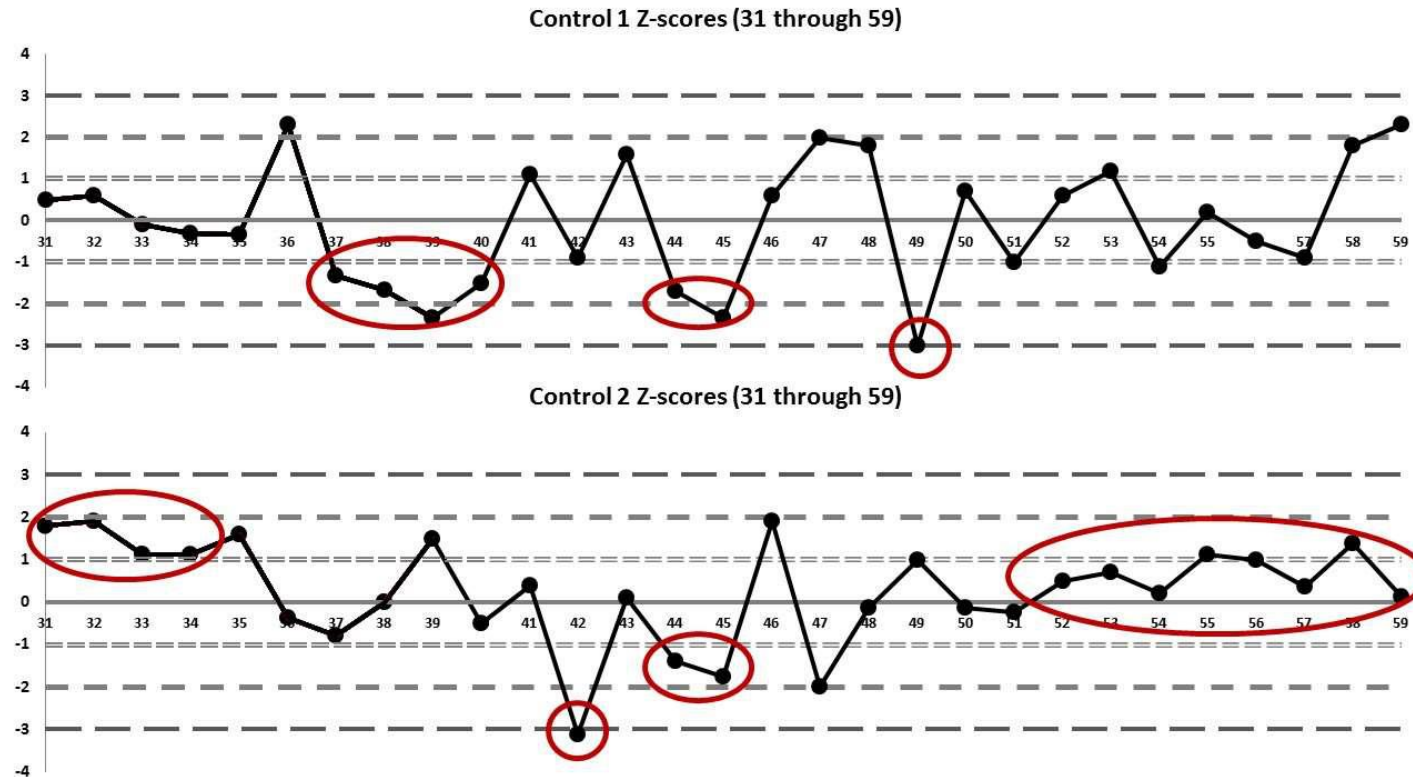
Software ArXiv · Excel tools

Name	Modified	Modified by
Calculation tools	November 7, 2019	PADILLA ALVAREZ, Roman
Characteristic Limits	November 7, 2019	PADILLA ALVAREZ, Roman
Geographic coordinates converter	April 2, 2020	PADILLA ALVAREZ, Roman
QC duplicate analysis	November 7, 2019	PADILLA ALVAREZ, Roman
Trueness and Precision	November 7, 2019	PADILLA ALVAREZ, Roman
X-SHEWART Control Chart	November 7, 2019	PADILLA ALVAREZ, Roman

Interno

Análisis de muestras de control

- Control en la estabilidad del método
- Incluir un material de control en cada corrida (Cuidado!!!! material estable en el tiempo)



Interno

Análisis de Materiales de Referencia Certificados

- Veracidad: utilizando el criterio z-score
- Incertidumbre: criterios zeta-score y/o μ -score

z-score

$$Z_i = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}}$$

zeta-score

$$\zeta_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(x_{pt})}}$$

$|z| \leq 2$ - a satisfactory result
 $2 < |z| < 3$ - the result is considered questionable
 $|z| \geq 3$ - the result is considered unsatisfactory

μ -score

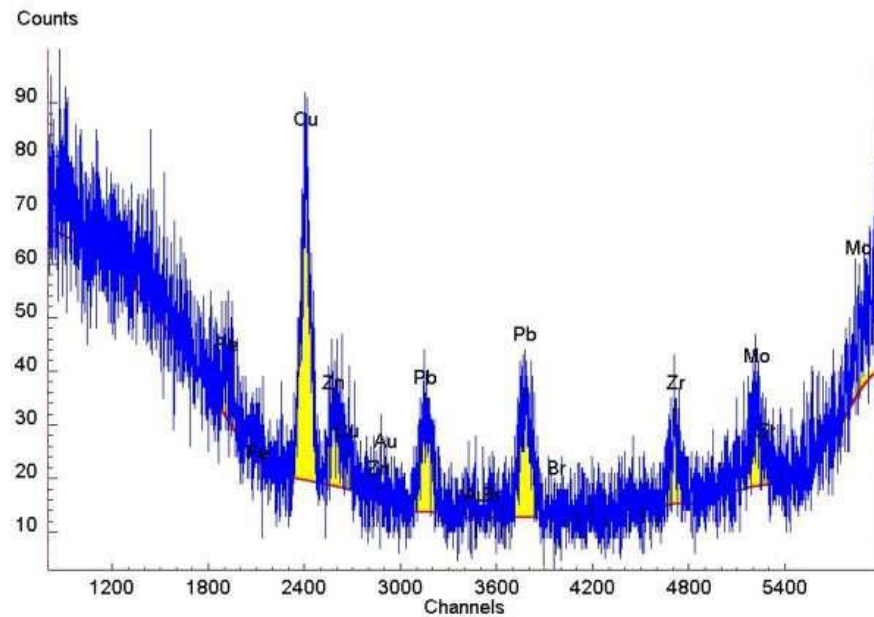
$$u = \frac{|x - X_A|}{\sqrt{(\sigma_A)^2 + (\sigma_x)^2}}$$

$u \leq 1.64$ - reported result does not differ from the assigned value
 $1.64 < u \leq 1.95$ - reported result probably does not differ from the assigned value
 $1.95 < u \leq 2.58$ - it is not clear whether the reported and assigned values differ
 $2.58 < u \leq 3.29$ - reported result is probably different from the assigned value
 $3.29 < u$ - reported result differs from the assigned value

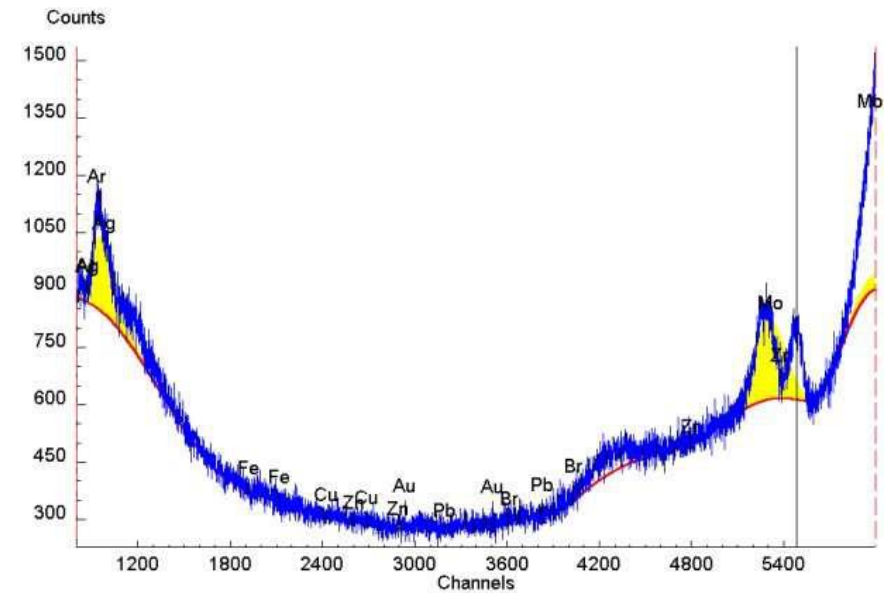
Interno

Análisis de Blancos

- Control de los límites de detección



Portamuestras de Duraluminio ST sin blindaje,
Sin muestra, $I=5$ mA



Después del recubrimiento de Ag, Muestra
SUPRAPUR H3BO3, $I= 20$ mA

Control de la Calidad Externo

- **Control de la Calidad Externo**
 - ✓ Ensayos de Aptitud
 - ✓ Rondas de intercomparación
 - ✓ Comparación con otros métodos

Proporciona medios de verificación externos

Fuerte evidencia del desempeño del laboratorio.

Control de la Calidad Externo

IAEA PTNAT: Evaluación de los resultados

- Estadística robusta
- Indicadores de desempeño: z-scores y zeta-scores



Worldwide Open Proficiency Test
for Nuclear and Related Analytical
Techniques Laboratories

PTNATIAEA20

Determination of Major, Minor and
Trace Elements in a Clay Sample and
in a Plant Sample

$$Z_i = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}} \quad \zeta_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(x_{pt})}}$$

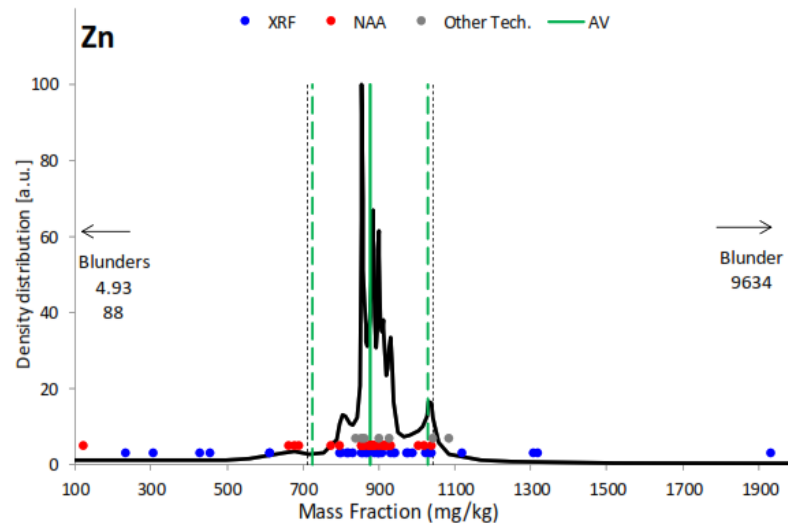


FIG. 59. Density distribution function for the measurand Zn (Clay sample).

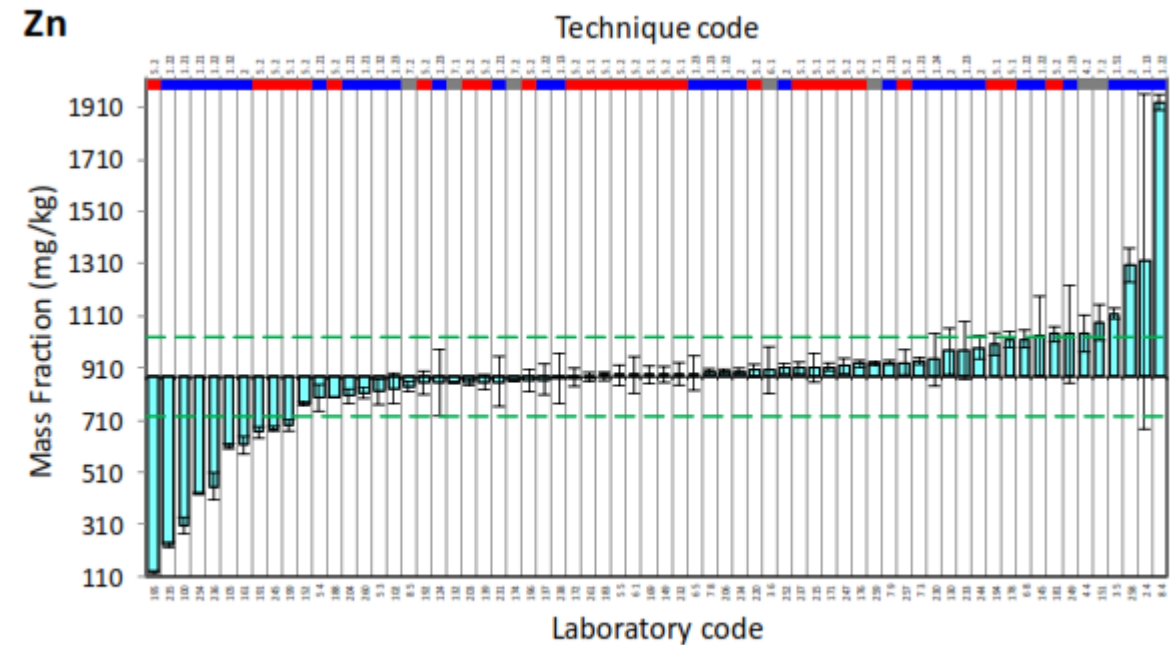


FIG. 111. Bar chart distributions of results for measurand Zn (Clay sample).

Conclusiones/Recomendaciones

- Los procedimientos y registros documentados ayudan a garantizar la trazabilidad y la fiabilidad
- La validación de métodos permite:
 - ✓ Evaluar los puntos fuertes y débiles
 - ✓ Evaluar el desempeño de cada una de las variables
 - ✓ Demostrar la validez de los resultados según los requisitos del cliente
- El control de calidad debe realizarse de forma continua
- Participar en pruebas de aptitud y comparar los resultados entre los diferentes métodos permitirá mejorar la calidad de los resultados



2023
AÑO DE
Francisco
VILLA
EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO

GRACIAS



SENER
SECRETARÍA DE ENERGÍA



ININ
INSTITUTO NACIONAL
DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES