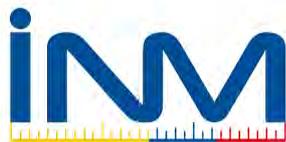




“In house preparation of quality control materials”

Juliana Barrios



Instituto Nacional
de Metrología
de Colombia



El progreso
es de todos

Mincomercio



Material de referencia para uso de rutina que permite **determinar la precisión** de los procedimientos de ensayo

Materiales de referencia in house
Muestras de control de calidad
Muestras de chequeo

In-house reference materials,
quality control materials
check samples



Material de referencia para uso de rutina que permite **determinar la precisión** de los procedimientos de ensayo



Criterios de calidad

Apto para el uso previsto

Control de calidad de la medición

Demostración de que el sistema de medición esta en control estadístico (en rutina, con periodicidad definida)

- Medio económico para revisar la precisión de procedimientos de rutina con cierta periodicidad
- Homogéneo y estable (al menos durante periodo de uso)
- Caracterización limitada

Indicación del valor a propiedades relevantes y su variación

- Costosos, usados para validación de métodos (sesgo de la medición) y calibración
- Homogéneo y estables con respecto a las propiedades de interés
- Caracterización estricta

Valores certificados de las propiedades con sus incertidumbres asociadas. Son asignados por procedimientos validos metrológicamente (ISO 35:2017, 17034:2016) y proveen **trazabilidad metrológica**

MR QC

VS

MRC

Algunos usos de un MR QC

Preparación de cartas de control

Comparar resultados de medición

Desarrollo de métodos. Consistencia de los resultados

Chequeos desempeño instrumental

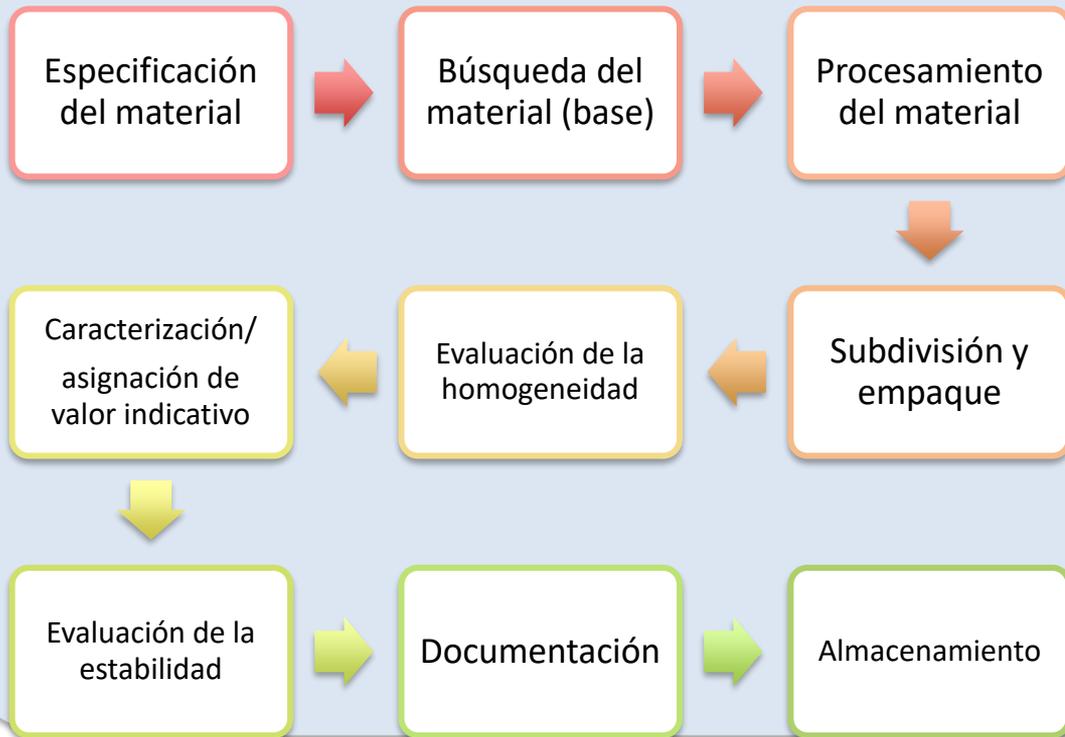
Estudios de repetibilidad y reproducibilidad

Variabilidad entre operadores

Estudiar impacto de condiciones ambientales

Robustez

Preparación de un MR QC



Flexibilidad estudios
homogeneidad y estabilidad \$

Competencia técnica
materiales/ procesos

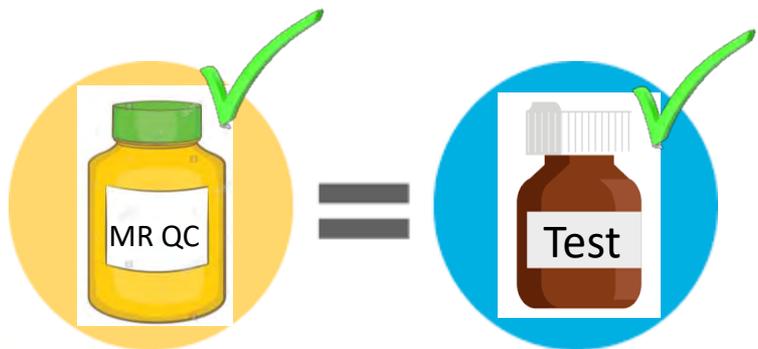
Todas las etapas pueden
subcontratarse

Pueden usarse materiales
comerciales (tamaño empaque)

Preparación de un MR QC

Especificación del material

El material deberá ser lo más cercano posible a las muestras reales y disponible en cantidades apropiadas



Preparación de la muestra
Digestión, Extracción,
Limpieza



u

Medición de la
propiedad por la
técnica apropiada



Preparación de un MR QC

Especificación del material



Caracterizado en propiedades de importancia en las muestras de rutina

Barrido preliminar en materiales candidatos

El tamaño de la unidad es la cantidad de material que comprende una botella

Cantidad de material requerido para la medición (medida simple o múltiples)

Preparación de un MR QC

Especificación del material



Cantidad total del material a preparar

Número de unidades que va a requerir el laboratorio

El tamaño de la unidad

El rendimiento de la preparación

La cantidad de material que puede ser homogenizado

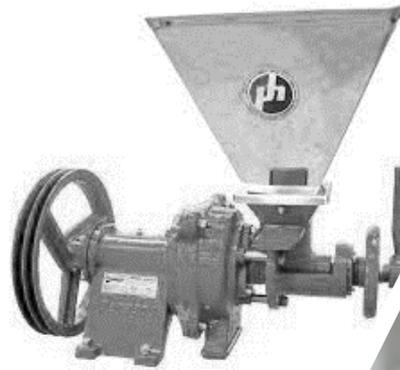
la estabilidad del material

El tipo y tamaño del lugar de almacenamiento requerido



Preparación de un MR QC

Especificación del material



Cantidades grandes de material requieren mayor esfuerzo y costo

Matrices líquidas más sencillas de producir que solidas

Es difícil garantizar la homogeneidad en grandes cantidades de material sólido por procesos (mezclado molido triturado y tamizado)

Es esencial prevenir la contaminación durante este proceso

Es importante determinar riesgos potenciales para la salud

Preparación de un MR QC

Procesamiento del material

Molido y tamizado

- Reducción del tamaño de partículas asegurar la uniformidad
- Mejorar homogeneidad
- Termolábiles CO₂(-78 °C) /N₂(-196 °C)
- Tamizado con precaución cambio composición



Secado

- Material más fácil de trabajar
- Preservar las propiedades y la matriz
- Mejora la estabilidad a corto y a largo plazo
- Reduce proliferación microbiológica
- Termosensibilidad de analitos y matriz



Preparación de un MR QC

Procesamiento del material

Filtración



Estabilización

- Estabilizantes
- Antioxidantes
- Preservantes
- Ajuste de pH

Esterilización



Preparación de un MR QC

Subdivisión y empaque



Número de unidades que va a requerir el laboratorio

Materiales orgánicos pierden o ganan humedad

Materiales sensibles al oxígeno (atmósfera de un gas inerte)

Ej. Metales en muestras de agua (bajas concentraciones)

- ✘ Empaques de vidrio
- ✔ PEAD tapa rosca

Contaminación por migración de los envases

Volátiles- Ampolletas/viales con cierre reforzado

Materiales sensibles a la luz. Color Ámbar

Preparación de un MR QC

Subdivisión



ISO 14488:2007

Particulate materials — Sampling and sample splitting
for the determination of particulate properties

Evaporación selectiva

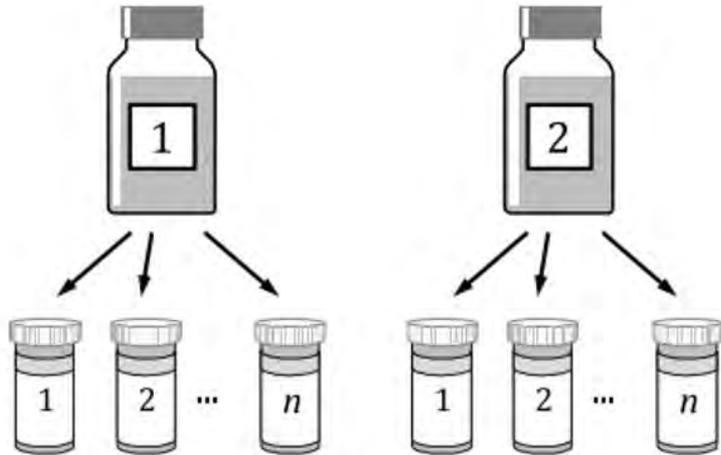
Mezclado continuo que impida segregación

Separación matrices grasas (aditivos aumentar tiempo estabilidad)

Descartar primeras y ultimas unidades

Hacerlo en el menor tiempo posible

Evaluación de la homogeneidad

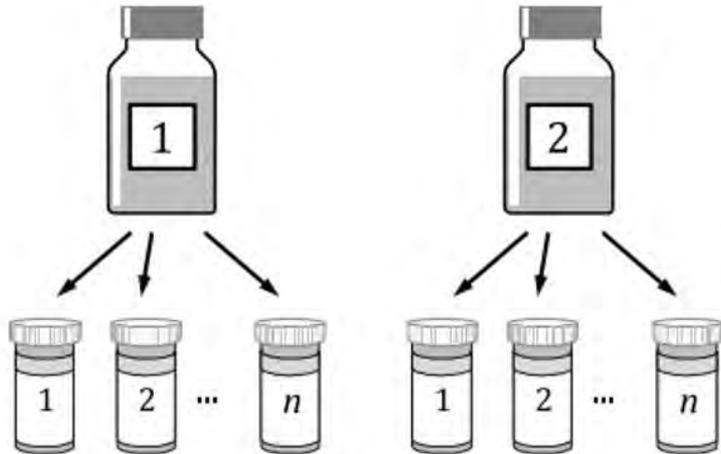


- Es un concepto relativo
- El método empleado buena repetibilidad
- Debe ser menor que la variación esperada del procedimiento de medición
- Soluciones verdaderas simplificar
- Matrices complejas (sólidas)
- Un número de unidades representativas del lote
- Otra propiedad representativa comportamiento similar a la propiedad

Evaluación de la homogeneidad

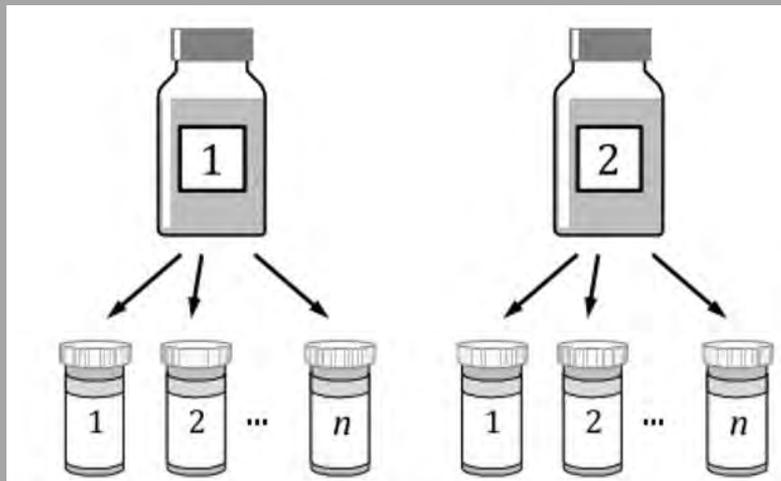
Seleccionar $3 * \sqrt[3]{g}$

(nunca menos de 10*, lotes pequeños 10%)



- Seleccionar $3 * \sqrt[3]{g}$
(nunca menos de 10*, lotes pequeños 10%)
- Seleccionar de manera aleatoria las unidades
- Muestreos sistemáticos selecciona una botella cada 10 o 15 unidades (dependiendo del tamaño del lote)
- Generador de números aleatorios
- Evaluarse las tendencias de envasado y de medición (medición en orden aleatorio, medición en orden inverso de los replicados)

Evaluación de la homogeneidad



1

Seleccionar g unidades aleatoriamente

2

Preparar (al menos) 2 porciones de ensayo de cada muestra, completando todos los análisis en condiciones de repetibilidad

3

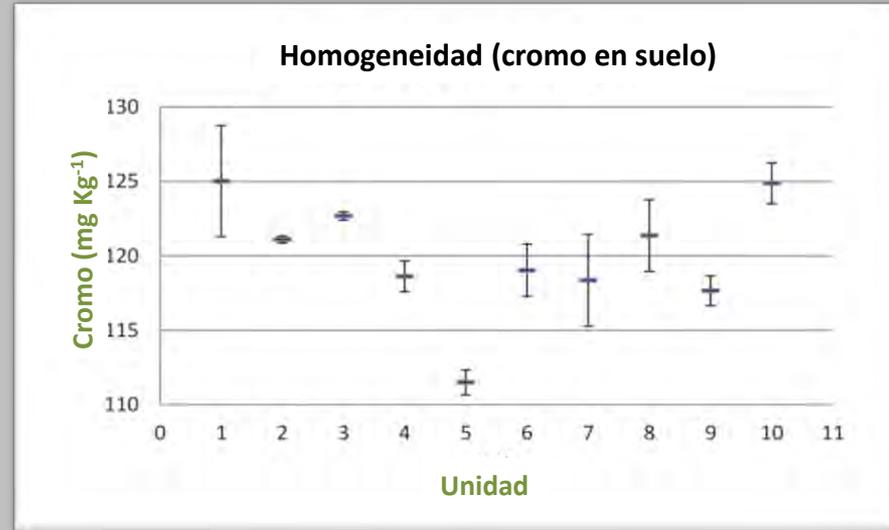
Calcular la media aritmética y las desviaciones estándar entre muestras y dentro de las muestras



Homogeneidad ejemplo

Determinación de cromo en suelo

Numero de la unidad	Resultado 1 mg·kg ⁻¹	Resultado 2 mg·kg ⁻¹	Media mg·kg ⁻¹	Varianza mg·kg ⁻¹
1	121,3	128,74	125,02	27,68
2	120,87	121,32	121,10	0,10
3	122,4	122,96	122,68	0,16
4	117,60	119,66	118,63	2,12
5	110,65	112,34	111,50	1,43
6	117,29	120,79	119,04	6,12
7	115,27	121,45	118,36	19,10
8	118,96	123,78	121,37	11,62
9	118,67	116,67	117,67	2,00
10	126,24	123,51	124,88	3,73



Homogeneidad ejemplo

Determinación de cromo en suelo

Numero de la unidad	Resultado 1 mg·kg ⁻¹	Resultado 2 mg·kg ⁻¹	Media mg·kg ⁻¹	Varianza mg·kg ⁻¹
1	121,3	128,74	125,02	27,68
2	120,87	121,32	121,10	0,10
3	122,4	122,96	122,68	0,16
4	117,60	119,66	118,63	2,12
5	110,65	112,34	111,50	1,43
6	117,29	120,79	119,04	6,12
7	115,27	121,45	118,36	19,10
8	118,96	123,78	121,37	11,62
9	118,67	116,67	117,67	2,00
10	126,24	123,51	124,88	3,73

ANÁLISIS DE VARIANZA			
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados
Entre grupos	284,9	9	31,67
Dentro de los grupos	74,0	10	7,41
Total	359,0	19	

Varianza entre unidades

$$s_A^2 = \frac{MS_{\text{between}} - MS_{\text{within}}}{n_0} = \frac{31,67 - 7,41}{2} = 12,13 \text{ mg}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$$

Desviación estándar entre unidades

$$s_{bb} = \sqrt{12,13} = 3,48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Desviación estándar repetibilidad

$$s_r = \sqrt{MS_{\text{within}}} = \sqrt{7,41} = 2,72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$



Media global derivada del estudio de homogeneidad.

El intervalo en el cual los valores de la propiedad pueden esperarse se estiman por la

desviación de media global

Establecer limites de alarma en cartas de control

Estudio de estabilidad



ISO 17034:2016(es)
Requisitos generales para la competencia de
los productores de materiales de referencia
ISO GUIDE 35:2017
Reference materials — Guidance for
characterization and assessment of
homogeneity and stability

Los materiales (analito/matriz) exhiben diferentes inestabilidades



Hay inestabilidades que no son fácilmente detectadas



Algunas inestabilidades siguen principios fisicoquímicos reconocidos



Es útil conocer los datos históricos de estabilidad a largo plazo



No es necesario realizar estudios de estabilidad a corto plazo



- Muestra fuera de lo esperado
- Deriva en el equipo
- MR QC alterado



Uso repetido. Estudiar unidades abiertas contenedores

Estudio de estabilidad

Fecha de expiración



Predicción de comportamiento futuro basado en una extrapolación del comportamiento pasado

Conocimiento previo matriz/analitos

No es absoluta (procedimientos resultados inesperados)

Materiales inherentemente estables
(justificación-nota)

“Este es un material metalúrgico usado como material de control de calidad en el análisis elemental de mineral y es considerado inherentemente estable si se almacena y manipula según las condiciones recomendadas”



Documentación

Información disponible para el usuario del MR QC

Nombre y descripción del material

Número de referencia o número de lote

Fecha de preparación

Uso previsto del material instrucciones especiales

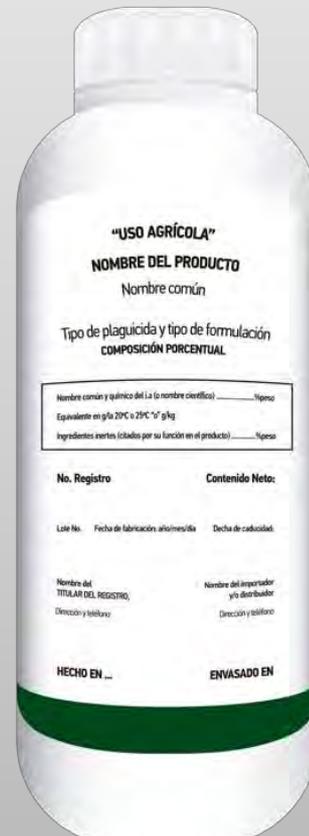
Cantidad mínima de material para obtener resultados consistentes

Información de la vida útil

Instrucciones de almacenamiento

Valor indicativo

Precauciones de seguridad



Documentación

Etiquetado del MR QC

Debe estar apropiadamente etiquetado y tener instrucciones para su uso seguro y efectivo

Nombre y descripción del material

Número de la referencia y/o del lote

Etiquetas de seguridad y peligro*

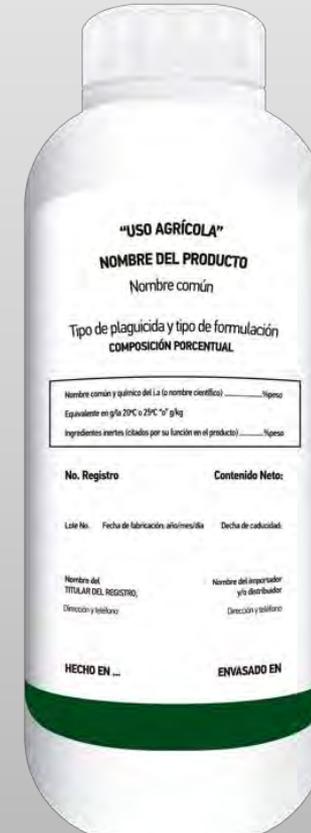
Condiciones de almacenamiento (temperature y humedad)

Fecha de preparación

Fecha de expiración

Tamaño de la unidad (p.ej. 20 g)

Número de botella



Documentación

Información de la producción del MR QC

Documentar y retener información útil para una preparación posterior

Especificaciones relevantes

Fuentes y preparación del material

Tipos de empaque o contenedores para las unidades

Procedimientos de subdivisión

Tratamientos de estabilización o esterilización

Información complementaria (tamaño de partícula, contenido de humedad, etc.)

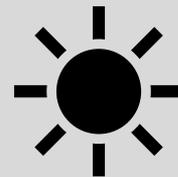
Detalles de los métodos usados para la preparación del material

Los datos obtenidos de la preparación del material

Experiencias útiles para evitar errores futuros



Almacenamiento del MR QC



Oscuridad
Temperatura
4 °C o -18 °C

PCB
Algunos plaguicidas
Metales en suelos



Diario

Uso de MR QC



Seguir instrucciones de uso ,
almacenamiento, submuestreo, corrección
base seca



Corrección en base seca de muestra

- ✓ El valor no se afecta por el contenido de humedad
- ✗ El valor entra a depender del método para la determinación de la humedad



Tamaño mínimo de muestra

Menor cantidad de representativa de la
propiedad en la unidad

Valor conservador y no el mínimo absoluto

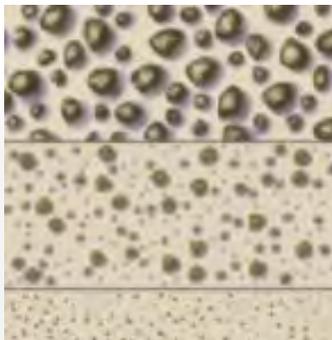
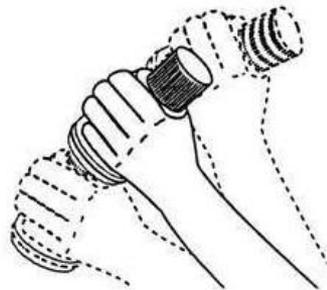
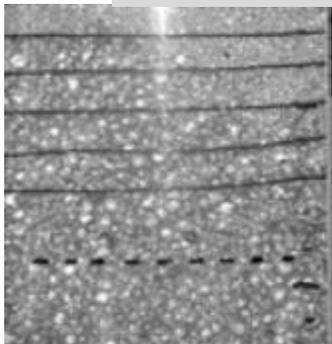
Materiales sensibles a la humedad
Empaques apropiados para su control

Si no

Método consistente para corrección por masa
seca
cada vez que se usa el material

Uso de MR QC

Mezclado-homogenización



Uso repetido



Se debe considerar el efecto de abrir y cerrar el envase

Congelamiento/descongelamiento repetidos y la afectación a la estabilidad

Tamaño de la unidad (un solo uso)

Seguir condiciones de almacenamiento



El progreso
es de todos

Mincomercio



Gracias!

Juliana Barrios
jcbarrios@inm.gov.co