

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	Presentación
---------------------------	-----------------------------	--------------

MASTER EN QUÍMICA FORENSE

ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD-II QUALITY ASSURANCE, QA (CASOS PRÁCTICOS)

* Planificación, trabajo con ordenador

Prof.: Salvador Sagrado
Doctor en Química

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	Índice
---------------------------	-----------------------------	--------

Índice

- 1.- LE forenses acreditados
 - Búsqueda (discusión grupal)
 - Deducción del alcance
- 2.- Estadísticos y Gráficos de control
 - CasoP1a. Etapa inicial. Protocolo (caso práctico resuelto)
 - CasoP1a. Información adicional (discusión grupal)
 - CasoP1b. Etapa de control. Protocolo (caso práctico resuelto)
 - CasoP1b. Pruebas adicionales (discusión grupal)
 - CasoP2. Planificación del control de calidad (Investigación grupal)

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	1.- LE forenses acreditados
---------------------------	-----------------------------	-----------------------------

CasoP0. Buscar los laboratorios forenses acreditados por ENAC
(www.enac.es)

- Tipo de ensayo
- Tipo de alcances
-

Ver fichero:
MQF-QA-I[Estrategias]

Ver fichero:
Anexo I[LEForensseAcred]

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE
Aseguramiento
de la calidad
1.- LE forenses acreditados

¿Alcance de acreditación?

ALCANCE DE ACREDITACIÓN

INSTITUTO NACIONAL DE TOXICOLOGÍA Y CIENCIAS FORENSES
Departamento de Barcelona

Dirección: C/ Mercé, 1 3º, 08002 Barcelona

Está acreditado por la ENTIDAD NACIONAL DE ACREDITACIÓN, conforme a los criterios recogidos en la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025: 2005 (COA-ENAC-LEC), para la realización de ensayos:

Toxicológicos y forenses

Categoría 0 (Ensayos en el laboratorio permanente)

PRODUCTO/MATERIAL A ENSAYAR	ENSAYO	NORMA/PROCEDIMIENTO DE ENSAYO
Sangre	Alcohol etílico por cromatografía de gases con detector de llama	Procedimiento interno PNT-Q-002
Cosulina y Heroina	Búsqueda por cromatografía de gases con detector de nitrógeno - fósforo (HPCD) detector FID	Procedimiento interno PNT-Q-003
Alíjio?	Heroina Cosulina	
Sangre y cabello	Amplificación y secuenciación de ADN Mitocondrial de las regiones HVRI y HVRII	Procedimiento interno PNT-B-002

- Producto/material (Sangre)
- Ensayo (Etanol, Intervalo ?, CG-FID-HS) espacio de cabeza
- Método de ensayo (PNT interno, Código)

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE
Aseguramiento
de la calidad
1.- LE forenses acreditados

Deducción Intervalo de concentraciones

<http://www.uv.es/aetoxweb/revista/revtox.24.1/revtox.24.1.alcohol.pdf>

Edad	0,10-0,30	0,31-0,50	0,51-0,80	0,81-1,50	1,51-2,50	>2,50
≤ 30	11	4	1	9	6	3
31-40	19	2	2	6	12	8
> 40	5	-	-	1	1	-
No consta	2	1	2	2	1	2
Total (%)	37	7	5	18	20	13

Intervalo conc (~ Alcance):
LQ – 2.50 g/L ... ej.
~0.1 – 2.50 g/L

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE
Aseguramiento
de la calidad
1.- LE forenses acreditados

Intervalo conc (~ Alcance):

LQ – 2.50 g/L ... ej.
~0.1 – 2.50 g/L

En la práctica: Intervalo Conc. calibración hasta 4 g/L (Ej. Scopus)... ¿Alcance?

Alcance máximo:
 $5 - \{10\% \} = 5 * 0.9 = 4.5 \text{ g/L}$

Posibles diluciones
Sangre/V_{total} (disol. + P.I.)
(PV = PCo = PVe):

4.5 (1/10) = 0.45 g/L
4.5 (1/5) = 0.9 g/L
4.5 (1/2.5) = 1.8 g/L *

* ¿Influencia matriz ?

OM(x) ≥ 0.5;
P_{max} = 0.5; P_{min} = 0.5

y = Área (GC/FID/HS)

L_{Max.Cal}

Patrones de calibración

Patrones de verificación

x = Conc. Etanol (g.L⁻¹) (acuoso)

L_{Max.Alcance}

Dilución Coste?

(d, Max.1000, ENAC)

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.- Estadísticos y
Gráficos de control

CasoP1a Empleando los datos de validación siguientes, para una muestra de sangre fortificada con 1 g/L de etanol, **decidir sobre la aceptabilidad de los límites de control para emplearlos en la etapa de control del método.**

Planteamiento: Obtener los valores de *LC* así como *L.Acción* y *L.Alerta* para el Gr.Control de medias basados en *Rango Móvil* (*engañando a Statgraphics*). **Verificar** si el método está bajo control estadístico para los propios datos de aprendizaje.

j	1.10	0.97	1.05	0.94	1.00	0.92	1.01	0.96	1.02	1.02
0.94	1.00	0.92	1.01	0.96	1.02	1.02	1.01	0.94	0.95	
1.01	0.99	0.98	0.97	0.97	0.98	1.00	1.00	1.00	0.98	
0.98	0.99	0.96	0.98	0.97	0.99	1.01	1.01	0.97	0.96	
Media	1.01	0.99	0.98	0.97	0.98	0.98	1.01	0.99	0.98	0.98639
Rango	0.16	0.03	0.13	0.07	0.04	0.09	0.02	0.04	0.07	0.07436
SEM ²	0.0012	4.5E-05	0.00074	0.000218	6.6E-05	0.0004	2E-05	0.0001	0.0003	0.000283

- Discusión. ¿Es adecuada la concentración escogida de PCo?:

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.- Estadísticos y
Gráficos de control

Instrucción técnica, IT:

1) EXCEL, Archivo

Nr > 1 : 'Subgrupos 4-réplicas' ->
pseudo Nr = 1 (medias) 'Individuales'

j	Media	RangoMóvil, RM
1	1.01	
2	0.99	0.02
3	0.98	0.01
4	0.97	0.01
5	0.98	0.01
6	0.98	0
7	1.01	0.03
8	0.99	0.02
9	0.98	0.01
10	0.98	0
Media	0.99	0.01

Datos para Statgraphics
(Media)

j	C. Etanol
1	1.01
2	0.99
3	0.98
4	0.97
5	0.98
6	0.98
7	1.01
8	0.99
9	0.98
10	0.98

Ver fichero:
QC1.xls

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

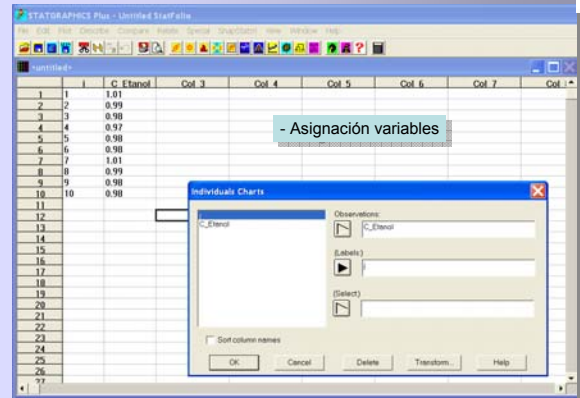
Aseguramiento
de la calidad

2.- Estadísticos y
Gráficos de control

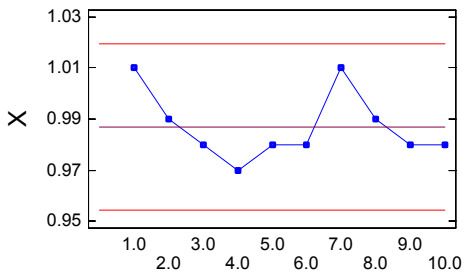
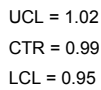
2a) STATGRAPHICS

- Introducción datos
- Selección algoritmo

- Asignación variables

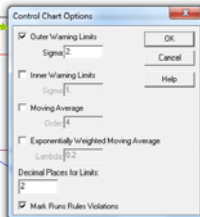


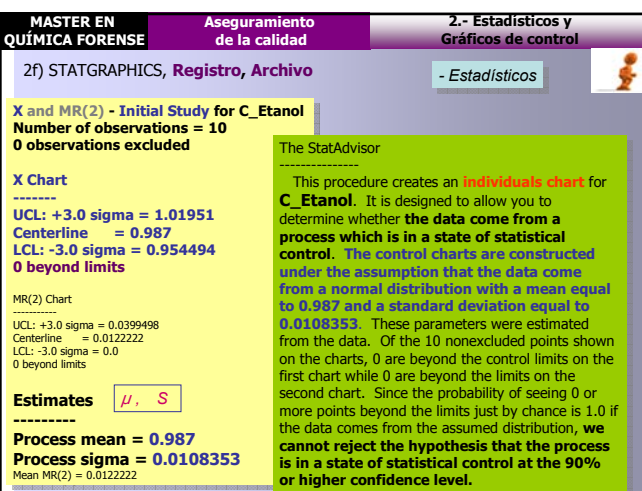
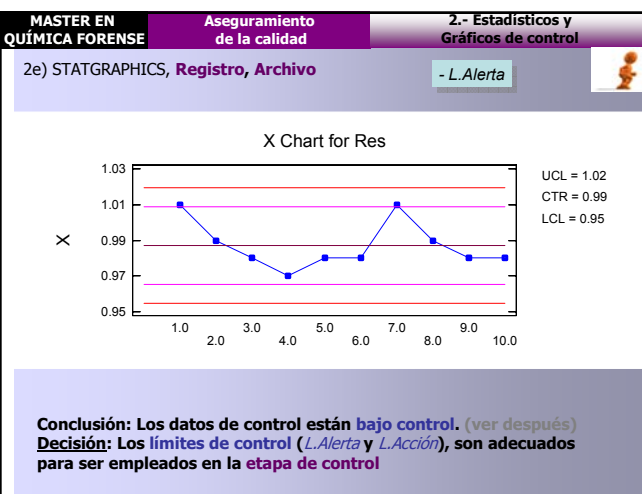
- Gráfico de control (*L.Acción*)



- Opciones

Botón-izquierdo





MASTER EN QUÍMICA FORENSE Aseguramiento de la calidad 2.- Estadísticos y Gráficos de control

CasoP1a-Información adicional: El criterio interno empleado por el LE para la exactitud del método es 10%. Completar la siguiente tabla.

LEC (ENAC) vs. Estadística

Aspecto del proceso ^a	Estadístico	LEC (aceptado por ENAC) ^b	¿Cómo afectará los L.Alerta y L.Acción?:
Media del proceso (μ)	$\mu =$	$\mu =$	
Desviación estándar del proceso (S)	$S =$	$S =$	

Ver fichero: MQF-QA-I[Estrategias]

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.- Estadísticos y
Gráficos de control

CasoP1b Un LE emplea un PCo (sangre fortificada con etanol 1 g.L⁻¹), asignando $\mu = 1$ g.L⁻¹ para el control de calidad. Durante la etapa inicial se establece experimentalmente $S = 0.05$. Empleando los datos de control adjuntos (para el mismo PCo), decidir si el método esta bajo control durante este periodo. Indicar los tiempos donde se producen tendencias.

Planteamiento: Aplicar el Gr.Control de medias prefijando los estadísticos de control. Emplear gráficos complementarios (ver Anexo III) para observar tendencias

t	x _t
1	1.08
2	1.03
3	0.89
4	0.95
5	0.99
6	1.08
7	0.98
8	0.97
9	1.02
10	1.04
11	1.07
12	1
13	1.03
14	1.11
15	1.13
16	1.05
17	1.08
18	1.02
19	1.07
20	1.11

Media	1.035
s	0.05996

- Discusión. ¿Esta experiencia corresponde a la etapa inicial o de control?:

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.3.- Estadísticos y
Gráficos de control

Instrucción técnica, IT:

1) EXCEL, Archivo

		Uso interno		
t	x _t	MM _t (m=4)	SA _t	MMEP _t
1	1.08		0.08	1.00
2	1.03		0.11	1.01
3	0.89		0.00	0.97
4	0.95	0.99	-0.05	0.97
5	0.99	0.97	-0.06	0.97
6	1.08	0.98	0.02	1.01
7	0.98	1.00	0.00	1.00
8	0.97	1.01	-0.03	0.99
9	1.02	1.01	-0.01	1.00
10	1.04	1.00	0.03	1.01
11	1.07	1.03	0.10	1.03
12	1	1.03	0.10	1.02
13	1.03	1.04	0.13	1.02
14	1.11	1.05	0.24	1.05
15	1.13	1.07	0.37	1.07
16	1.05	1.08	0.42	1.07
17	1.08	1.09	0.50	1.07
18	1.02	1.07	0.52	1.06
19	1.07	1.06	0.59	1.06
20	1.11	1.07	0.70	1.07

Media	1.035
s	0.05996

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.3.- Estadísticos y
Gráficos de control

2a) STATGRAPHICS

- Introducción datos
- Selección algoritmo (el mismo)
- Asignación de variables

MASTER EN QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento de la calidad

2.3.- Estadísticos y Gráficos de control

2b) STATGRAPHICS

Botón-izquierdo

- Opciones de análisis

MASTER EN QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento de la calidad

2.3.- Estadísticos y Gráficos de control

2c) STATGRAPHICS

Botón-izquierdo, pane options

- Opciones tabulares

MASTER EN QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento de la calidad

2.3.- Estadísticos y Gráficos de control

2d) STATGRAPHICS

- Gráfico de control

X Chart for Res

UCL = 1.15

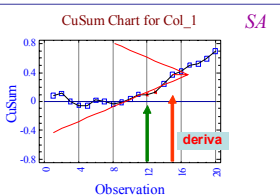
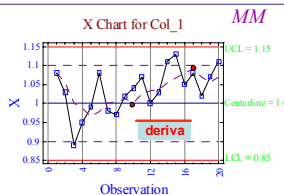
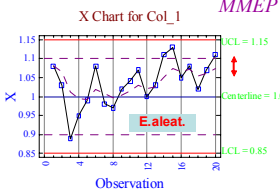
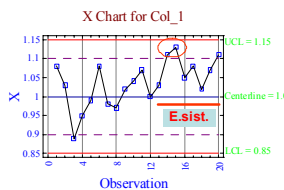
CTR = 1.00

LCL = 0.85

- Puntos fuera-de-control

NOTA: Para buscar tendencias podemos centrarnos solo en los puntos (Ej. desactivar reglas)

Anexo

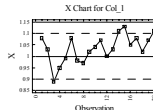


6, Registro, Archivo

STATGRAPHICS/Special/Quality Control/Variable Control Charts/Individuals/ y
STATGRAPHICS/Special/Quality Control/Time-Weighted Charts(MA, EWMA y CuSum) Individual
Chart/ Col 1 (Vector x). [botón der. Analysis Options/Control to Standards (mean 1. Sigma 0.05)]

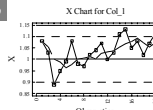
Chart/ Col_1 (Vector x_t)...[botón der.]
GC de medias ($Nr = 1$)

X Chart for Col_1



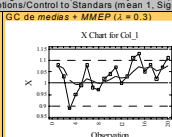
- 2 ptos. consecutivos $> L_{Alerta}$ ($t = 14, 15$)
- > 7 ptos. consecutivos $> LC$ ($t = 13-20$)
- Método fuera-de-control ($t = 15$ y $t = 20$, respectivamente). Probable influencia del error aleatorio (podría enmascarar una posible deriva)

Uso interno



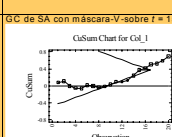
Conclusiones / Decisiones : El método de MM (línea trazos) muestra deriva en el tramo $t = 10-17$ (una vez filtrado el efecto aleatorio). **Sugerencia:** revisar método (verificación, calibre-validar el método. Desechar todos los resultados reales) asociados a $t > 15$ (o incluso $t = 12$) según partir de $t = 12$ y con error aleatorio.

Use interno



Use interno

- **medias**: (línea sólida) más dispersas que **MMEP**: (línea trazos): confirma una contribución importante del error aleatorio.



Uso interno

- $t = 12$ cruza la máscara (deriva significativa);
 $t > 15$ (método fuera-de-control)

Conclusiones / Decisiones: El método está fuera de control ($t \sim 15$), con una deriva (a partir de $t = 12$) y con error aleatorio.

t	x_t
1	1.08
2	1.03
3	0.89
4	0.95
5	0.99
6	1.08
7	0.98
8	0.97
9	1.02
10	1.04
11	1.07
12	1
13	1.03
14	1.11
15	1.13
16	1.05
17	1.08
18	1.02
19	1.07
20	1.11

Media	1.035
s	0.05996

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.- Estadísticos y
Gráficos de control

CasoP2. Un LE quiere planificar aspectos de aseguramiento de la calidad basado en la información recopilada en el archivo **QC1.xls**