

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	Presentación
<h2>MASTER EN QUÍMICA FORENSE</h2> <p>ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD-I QUALITY ASSURANCE, QA (ESTRATEGIAS)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Formal (acreditación) - Interno <p>* Aspectos técnicos (material, criterios)</p> <p style="text-align: right;">Prof.: Salvador Sagrado Doctor en Química</p>		
<p>Fichero: MQF-QA-I[Estrategias]</p>		

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	Índice
<h2>Índice</h2>		
<p>1.- Laboratorio químico-forense y calidad</p> <ul style="list-style-type: none"> 1.1.- Sistemas de calidad en laboratorios 1.2.- La Norma ISO 17025. Ejemplos de laboratorios forenses acreditados 1.3.- Requisitos técnicos 1.4.- Auditorías <p>2.- Aseguramiento de la calidad</p> <ul style="list-style-type: none"> 2.1.- Control de calidad (Concepto, estrategias) 2.2.- Plan de control de calidad (largo- y corto-plazo) 2.3.- Estadísticos y Gráficos de control (Estrategias. Tendencias. Decisiones) 2.4.- Verificación de métodos (Criterios) 2.5.- Repetición de ensayos (Muestras repetidas. Muestras ciegas. Criterios) 2.6.- Intercomparaciones. (Características. Aspectos técnicos. Participación) <p>3.- Casos prácticos de Aseguramiento de calidad</p>		

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	1.- Laboratorio químico-forense y calidad
<p>Un ejemplo: Laboratorio forense acreditado por ENAC (www.enac.es)</p>		
<p>Reconocimiento internacional para un alcance (muestra... / determinación (analito...) / método)</p>		
<p>Entidad Nacional de Acreditación (España)</p>		
<p style="text-align: right;">... Anexo I</p>		

Acreditación n° 297/LE640
Anexo Técnico Rev. 10
Fecha 14/05/10
Hoja 1 de 1

- Producto/material (**Muestra**)
- Ensayo (**Analito, Intervalo, Técnica**)
- **Método** de ensayo (**BOE, Norma, PNT interno, etc.**), **Código**
- Listado equipos. MR

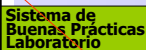
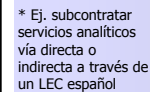
Está acreditado por la ENTIDAD NACIONAL DE ACREDITACIÓN, conforme a los criterios recogidos en la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025: 2005 (CGA-ENAC-LEC), para la realización de ensayos:

Toxicológicos y forenses

Categoría 0 (Ensayos en el laboratorio permanente)

Categoría del LEC (permanente / in situ)

PRODUCTO/MATERIAL A ENSAYAR	ENSAYO	NORMA/PROCEDIMIENTO DE ENSAYO
Sangre	Alcohol etílico por cromatografía de gases (GC) con detector de iones	Procedimiento interno PNT-G-002
Cerillas y Hemina Aljof?	Resina por cromatografía de gases con detector de nitrógeno – selenio (NFC) y detector FID Heroina Cocaína	Procedimiento interno PNT-G-003
Sangre y cabello	Amplificación y secuenciación de ADN Mitochondrial de las regiones HVRI y HVRII	Procedimiento interno PNT-S-022



ISO 17025		Comentarios
Alcance	'LEC' (Ensayos, Calibración)	Análisis Equipos
Ámbito, características	Voluntario (Periodo de vigencia, reevaluación)	Alcance (parcial, ampliable)
Entidad auditora (en España)	ENAC	Reconocimiento internacional de ensayos
Status de la Entidad auditada	Laboratorio acreditado	Sello ENAC (ensayos acreditados)
Garantía	- Dispone de un sistema de gestión de Calidad - Produce datos y resultados técnicamente válidos	Equivalente a ISO 9001 Exclusivas de Normas de acreditación (ENAC)
Elementos	Responsable de Calidad (Comité de) - Manual de Calidad (Política) - Procedimientos (PNTs) - Registros	Ver Documentos (Anexos)

MASTER EN QUÍMICA FORENSE
Aseguramiento de la calidad
1.2.- La Norma ISO 17025:2005. Ejemplos...

MASTER EN QUÍMICA FORENSE
Aseguramiento de la calidad
1.2.- La Norma ISO 17025:2005. Ejemplos...

MASTER EN QUÍMICA FORENSE
Aseguramiento de la calidad
1.2.- La Norma ISO 17025:2005. Ejemplos...

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	1.3.- Requisitos técnicos
<p>Índice de la Norma ISO 17025:2005</p> <p>INTRODUCCION</p> <p>1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN</p> <p>2 REFERENCIAS NORMATIVAS</p> <p>3 TERMINOS Y DEFINICIONES</p> <p>4 REQUISITOS RELATIVOS A LA GESTIÓN (*)</p> <p>5 REQUISITOS TÉCNICOS</p> <p>6 ANEXOS</p> <p>BIBLIOGRAFÍA</p> <p>-----</p> <p>* Entre otros aspectos Auditorías internas (~ técnico)</p> <p>NOTA IMPORTANTE: Criterios generales (a concretar por el LEC). Usual contratar Asesoría para una primera acreditación</p>		

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	1.3.- Requisitos técnicos
<p>Índice de la Norma ISO 17025:2005.</p> <p>5. Requisitos técnicos</p> <p>5.1 Generalidades</p> <p>5.2 Personal</p> <p>5.3 Instalaciones y condiciones ambientales</p> <p>5.4 Métodos de ensayo y de calibración y validación de los métodos</p> <p>5.4.1 Generalidades. 5.4.2 Selección de los métodos. 5.4.3 Métodos desarrollados por el laboratorio. 5.4.4 Métodos no normalizados. 5.4.5 Validación de los métodos . 5.4.6 Estimación de la incertidumbre de la medición. 5.4.7 Control de los datos</p> <p>5.5 Equipos</p> <p>5.6 Trazabilidad de las mediciones</p> <p>5.6.1 Generalidades. 5.6.2 Requisitos específicos. 5.6.3 Patrones de referencia y materiales de referencia</p> <p>5.7 Muestreo</p> <p>5.8 Manipulación de los ítems de ensayo o de calibración</p> <p>5.9 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo y de calibración</p> <p>5.10 Informe de los resultados</p> <p>5.10.1 Generalidades. 5.10.2 Informes de ensayos y certificados de calibración. 5.10.3 Informes de ensayos. 5.10.4 Certificados de calibración. 5.10.5 Opiniones e interpretaciones. 5.10.6 Resultados de ensayo y calibración obtenidos de los subcontratistas. 5.10.7 Transmisión electrónica de los resultados. 5.10.8 Presentación de los informes y de los certificados. 5.10.9 Modificaciones a los informes de ensayo y a los certificados de calibración</p>		

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	1.4. Auditorías											
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Tipo de auditoría (Personal)</th><th>Ejemplos de evaluación de calidad (Auditores)</th><th>NOTAS</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Auditoría interna (Personal del LE)</td><td>- Actividades de evaluación y control (Personal del LE preferiblemente 'sin relación alguna con la actividad auditada')</td><td>Formación: - Acreditación - Calidad (técnica)</td></tr> <tr> <td rowspan="2">Auditoría externa (Personal ajeno al LEC)</td><td>- Auditoría externa-interna (Personal de Entidad superior)</td><td>1, 2</td></tr> <tr> <td>- Auditoría de acreditación (Auditor de ENAC)</td><td>2, 3</td></tr> </tbody> </table> <p>¹ Ej. si el laboratorio está integrado en un Grupo</p> <p>² Durante la preparación de la acreditación es común (ej. lo suele gestionar la asesoría, si se ha contratado para la acreditación) hacer simulacros de auditorías de acreditación con pseudo-auditores de otras entidades</p> <p>³ Normalmente para un alcance medio, el grupo auditor suele estar formado por un auditor jefe (inspección del cumplimiento de la norma en aspectos de gestión y generales) y un auditor técnico (procedimientos, ejecución de ensayos).</p>			Tipo de auditoría (Personal)	Ejemplos de evaluación de calidad (Auditores)	NOTAS	Auditoría interna (Personal del LE)	- Actividades de evaluación y control (Personal del LE preferiblemente 'sin relación alguna con la actividad auditada')	Formación: - Acreditación - Calidad (técnica)	Auditoría externa (Personal ajeno al LEC)	- Auditoría externa-interna (Personal de Entidad superior)	1, 2	- Auditoría de acreditación (Auditor de ENAC)	2, 3
Tipo de auditoría (Personal)	Ejemplos de evaluación de calidad (Auditores)	NOTAS											
Auditoría interna (Personal del LE)	- Actividades de evaluación y control (Personal del LE preferiblemente 'sin relación alguna con la actividad auditada')	Formación: - Acreditación - Calidad (técnica)											
Auditoría externa (Personal ajeno al LEC)	- Auditoría externa-interna (Personal de Entidad superior)	1, 2											
	- Auditoría de acreditación (Auditor de ENAC)	2, 3											

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.- Aseguramiento de la calidad

Concepto y alcance

• Según Norma ISO 17025:2005

• Matizado en CGA-ENAC-LEC Rev.5 (www.enac.es)

5.9 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayos y calibraciones

El laboratorio debe disponer de procedimientos de control de calidad para comprobar la validez de los ensayos y calibraciones realizados. Los datos obtenidos deben registrarse de forma que puedan detectarse tendencias y, siempre que sea posible, deben aplicarse técnicas estadísticas para analizar los resultados. Estos controles deben ser planificados y revisados y pueden incluir, pero sin limitarse a, los siguientes:

a) uso habitual de **materiales de referencia certificados** y/o **controles internos de calidad** que empleen **materiales de referencia secundarios**;

b) **participación** en **programas de intercomparación** de laboratorios o de **ensayos de aptitud**;

c) **repetición de ensayos** o calibraciones utilizando los **mismos o diferentes métodos**;

d) **repetición de ensayos** o calibraciones de **objetos almacenados**;

e) **coherencia de resultados** para diferentes características de un objeto

NOTA — Los métodos seleccionados deberían ser adecuados para el **tipo** y el **volumen** del **trabajo** realizado.

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.- Aseguramiento de la calidad

Concepto y alcance

• Según Norma ISO 17025:2005

• Matizado en CGA-ENAC-LEC Rev.5 (www.enac.es)

C 5.9 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayos y de calibración

Además de **otras actividades** llevadas a cabo para comprobar la validez de los resultados de ensayos o calibraciones, el laboratorio deberá participar de forma **regular** en **ejercicios de intercomparación** que cubran todas las **familias de ensayos** o calibraciones incluidas en su **alcance de acreditación**. Para ello deberá disponer de políticas y procedimientos que aseguren su participación en dichas intercomparaciones y establezcan la sistemática y responsabilidades para **evaluar los resultados obtenidos**.

El laboratorio deberá establecer un **programa de participación en intercomparaciones**, que abarque como máximo el período entre reevaluaciones, y que establezca la **frecuencia de participación** para cada familia de ensayo o calibración.

Las políticas, los procedimientos y el programa de participación en intercomparaciones deberán tener en cuenta lo establecido en el documento NT-03 "Política de ENAC sobre Intercomparaciones".

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.1.- Control de calidad

Actividades (internas y externas) para comprobar validez del ensayo [método] (con el tiempo)

Calidad

Rutina

Validación del método

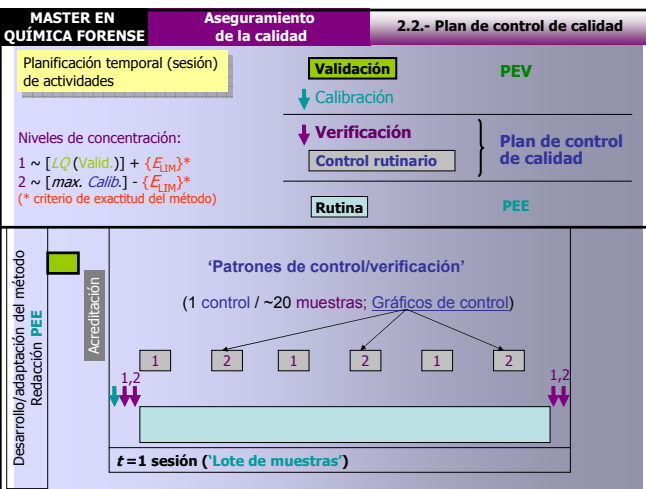
Control de calidad del método

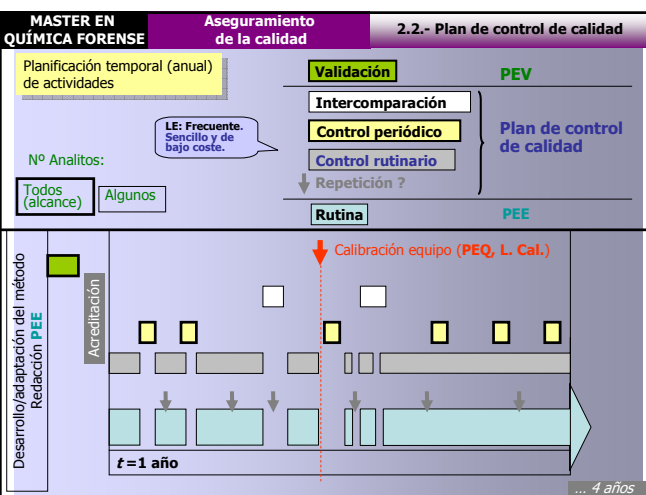
→ t

Análisis

$Res \pm U(Res)$

(Muestras)





MASTER EN QUÍMICA FORENSE **Aseguramiento de la calidad** **2.3.- Estadísticos y Gráficos de control**

Control de métodos (Patrón de Control, PCo)

Limitación: muestra estable

Consideraciones: cubrir matrices del alcance

Ej. Sangre { negativa (< LQ): directa
+ Etanol + P.i. (ej. propanol) (conc. deseada, 'fresca')

Criterios de comparación:

- **Criterio de aceptación (LE):** Res (PCo) = Valor nominal (PCo) { $\pm E_{LM}$ } (límite de Exactitud prefijado). Puede incluirse en un gráfico de control: $2S = E_{LM}$, es decir: $L.Aleria = LC \pm 2S = \text{Valor nominal (PCo)} \{ \pm E_{LM} \}$

- **Criterio estadístico:** [No Criterios ENAC. No Ejemplos]; pero si coherencia

Posibilidades:

- **Control estadístico de procesos (...OJO!?):** Estadísticos, Gráficos de control

¿Hay mucha diferencia entre LE y control estadístico?

MASTER EN QUÍMICA FORENSE **Aseguramiento de la calidad** **2.3.- Estadísticos y Gráficos de control**

Control de métodos (Patrón de Control, PCo)

Gráficos de control (... algunos LEC, inspección semanal, informe trimestral)

LEC (ENAC) vs. Estadística

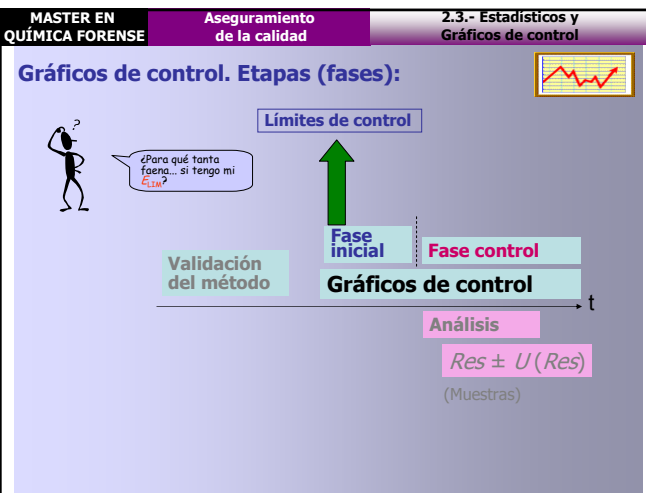
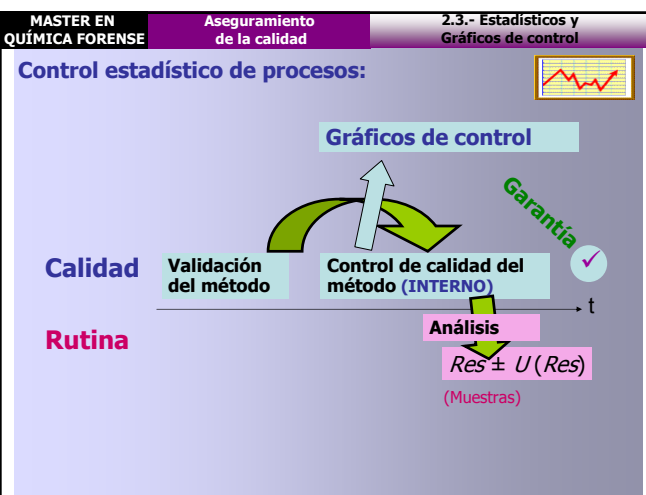
Aspecto del proceso ^a	Estadístico	LEC (aceptado por ENAC) ^b	Comentario
Media del proceso (μ)	$\mu = \text{Media Pco}$ (experimental)	$\mu = \text{Valor nominal Pco}$ (referencia)	LEC: En el caso de Error sistemático Método puede haber problemas
Desviación estándar del proceso (S)	S_j distintos criterios ^c (experimental)	$S = E_{LM} / 2$ (aceptación)	LEC: No suele haber problemas (ej. E_{LM} alto) ^d

^a Proceso con el tiempo, estadísticos adaptados

^b De momento, por coherencia... en el futuro?

^c ¡Atención! Algunos criterios por defecto no útiles para métodos químicos (vienen de Libros de Ingeniería... distintos procesos)

^d En muchos métodos (no legislado E_{LM}); el LEC prefija un E_{LM} bastante alto, que no le genere problemas (aunque no relacionado con la estadística)



MASTER EN QUÍMICA FORENSE Aseguramiento de la calidad 2.3.- Estadísticos y Gráficos de control

1º

Etapa aprendizaje

Nr réplicas
Ns ensayos ('runs')

Validación del método

Material de validación ~ PCo

Ej. Sangre { negativa (< LQ): directa
+ Etanol + P.i. (ej. propanol)
(conc. deseada, 'fresca')

Fase inicial Fase control

Gráficos de control

Análisis

$Res \pm U(Res)$
(Muestras)

- Falta de armonización
- Inconsistencia
- Coste añadido (duplicidad)

Ns (días...)
Nr

Ns (días, analistas, equipos)
Nr

t

MASTER EN QUÍMICA FORENSE Aseguramiento de la calidad 2.3.- Estadísticos y Gráficos de control

1º

Etapa aprendizaje

Estadísticos: media y desv. estándar del proceso

! Límites de control inconsistentes (AQ)

Ns (días...)
Nr

Fase inicial Fase control

Gráfico de control (Medias)

LE: Más ampliamente utilizado (único)

Medias

LC = μ

LC $\pm 3 S$ (L.Acción)
P(error α) ~ 0.3% (falsa alarma)
NC ~ 99.7%

LC $\pm 2 S$ (L.Alerta)
NC ~ 95%

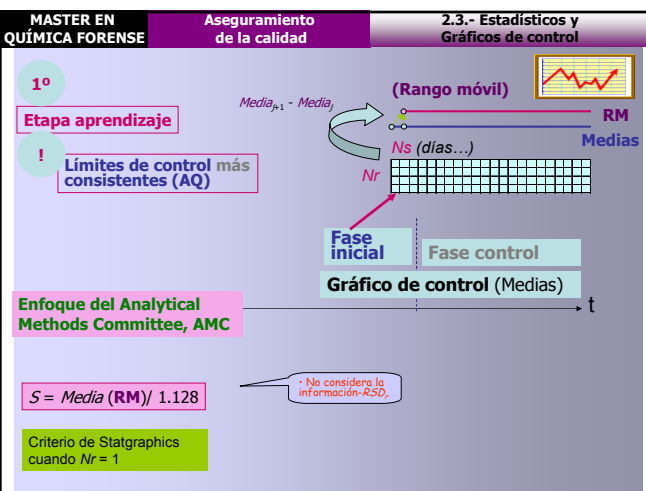
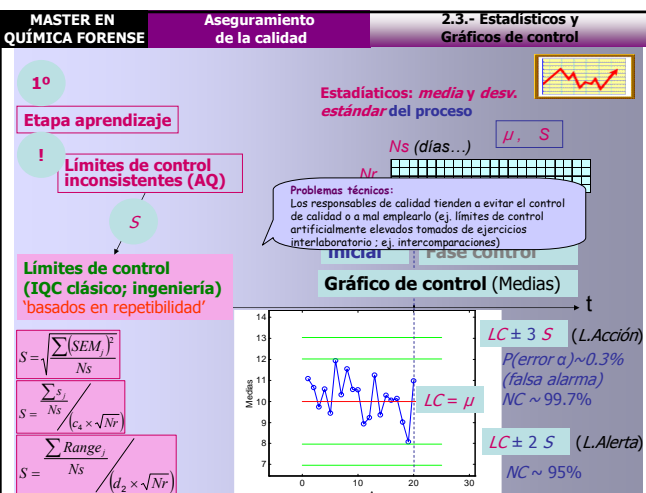
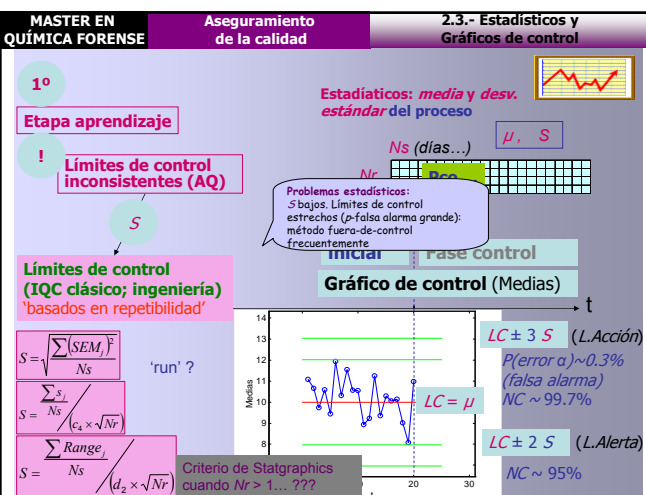
t

MASTER EN QUÍMICA FORENSE Aseguramiento de la calidad 2.3.- 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.**

	j	1.10	0.97	1.05	0.94	1.00	0.92	1.01	0.96	1.02	1.02
i	1.10	0.97	1.05	0.94	1.00	0.92	1.01	0.96	1.02	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

Ver fichero:
MQF-QA-II[CasosPrácticos]



MASTER EN
QUÍMICA FORENSE
Aseguramiento
de la calidad
2.3.- 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.

i	j	1.10	0.97	1.05	0.94	1.00	0.92	1.01	0.96	1.02	1.02	Media
	1	0.94	1.00	0.92	1.01	0.96	1.02	1.02	1.01	0.94	0.95	
	2	1.01	0.99	0.98	0.97	0.97	0.98	1.00	1.00	1.00	0.98	
	3	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	0.98	0.98639
Rango		0.16	0.03	0.13	0.07	0.04	0.00	0.02	0.04	0.07	0.08	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	0.00033

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

STATGRAPHICS, Registro, Archivo

X Chart for Res

UCL = 1.02
CTR = 0.99
LCL = 0.95

Conclusión: Los datos de control están **bajo control**.
Decisión: Los **límites de control** (*L.Alerta* y *L.Acción*), son adecuados para ser empleados en la **etapa de control**

Ver fichero:
MQF-QA-II[CasosPrácticos]

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

Resumiendo...

NOMBRE	ESTAD.	FUENTES DE INCERTIDUMBRE	Ecuación para S
Enfoque-SEM	SEM	Repetibilidad	$S = \sqrt{\frac{\sum (SEM_j)^2}{N_s}}$
Enfoque-Rango	Rango	Repetibilidad	$S = \frac{\sum Range}{N_s} / (d_2 \times \sqrt{N_r})$
Enfoque-s	s	Repetibilidad	$S = \frac{\sum s_i}{N_s} / (c_4 \times \sqrt{N_r})$
Enfoque-RM	RM	'Run'	$S = Media (RM) / 1.128$
Enfoque-u	u	- Precisión intermedia (Repetibilidad + 'run') - Veracidad - MRC	$S = \sqrt{s_{rm}^2 + s_r^2 / Nrc + s_u^2 / N_s + u_{MRC}^2}$ 'Incertidumbre'

S. Sagrado... Anal. Chem.

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

2º

Etapa de control

Actualización de límites de control

Fase inicial
Fase control

Gráficos de control

Análisis

El mismo Patrón de control, **PCo** (con t)

Ej.

Sangre
+ Etanol + P. i. (ej. propanol)
(conc. deseada, 'fresca')

negativa ($< LQ$): directa

$Res \pm U(Res)$
(Muestras)

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

2º

Etapa de control

G.C. de medias
(X-bar chart)

Error sistemático:
 $Res(PCo)$ consecutivos en una parte de LC

- Tendencias

Acciones: Investigar cambio de reactivo, de columna...

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

2º

Etapa de control

G.C. de medias
(X-bar chart)

Deriva:
 $Res(PCo)$ consecutivos crecientes o decrecientes

- Tendencias

Acciones: Investigar degradación, condiciones ambientales ...

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	2.3.- Estadísticos y Gráficos de control
<div>2º</div> <div>Etapa de control</div>		
G.C. de medias (X-bar chart)	- Tendencias	
Periodicidad: <i>Res (PCo) cíclicos</i> <i>*Autocorrelación:</i> <i>Res próximos a sus contiguos</i>		
Acciones: Investigar condiciones ambientales cíclicas...		

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	2.3.- Estadísticos y Gráficos de control
<div>2º</div> <div>Etapa de control</div>		
G.C. de medias (X-bar chart)	- Reglas (Fuera-de-control)	
Regla 1: 1 punto [<i>Res (PCo)</i>] > <i>L.Alerta</i>		
Acciones: En el punto 7 investigar. Repetir los análisis asociados al periodo 7		

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	2.3.- Estadísticos y Gráficos de control
<div>2º</div> <div>Etapa de control</div>		
G.C. de medias (X-bar chart)	- Reglas (Fuera-de-control)	
Regla 2: > 1 punto consecutivo [<i>Res (PCo)</i>] > <i>L.Alerta</i> < <i>L.Acción</i> Decisión: Los puntos 13 y 14 (Periodos 13 y 14) fuera de control.		
Acciones: En el punto 12 investigar. Repetir los análisis asociados a los periodos 13 y 14.		

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	2.3.- Estadísticos y Gráficos de control
<div>2º</div> <div>Etapa de control</div>		
G.C. de medias (X-bar chart)	- Reglas (Fuera-de-control)	
Regla 3: > 7 puntos [Res (PCo)] a un lado de LC > (LEC)... si superan LC+S Decisión: los puntos 15-17 (Periodo 15-15) fuera de control. Decisión práctica: bajo control. Tratar de corregir tendencia sistemática	<p>UCL = 0.67 CTR = 0.6 LCL = 0.55</p>	
Acciones: Investigar la tendencia sistemática en el periodo 9-17		

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	2.3.- Estadísticos y Gráficos de control
<div>2º</div> <div>Etapa de control</div>		
G.C. de medias (X-bar chart)	- Reglas (Fuera-de-control)	
Regla 4: > 8 puntos consecutivos [Res (PCo)] en deriva (nota: difícil apreciar por efecto aleatorio. Se aprecia mejor sobre <i>medias móviles</i>) Decisión: Fuera de control en el periodo 13-17 (regla 2+regla 3).	<p>UCL = 0.67 CTR = 0.6 LCL = 0.55</p>	
Acciones: Investigar la deriva a partir del punto 7. Repetir los análisis asociados al periodo 13-17		

MASTER EN QUÍMICA FORENSE	Aseguramiento de la calidad	2.3.- Estadísticos y Gráficos de control
<div>2º</div> <div>Etapa de control</div>		
G.C. de medias (X-bar chart)	- Reglas (Fuera-de-control)	
STATGRAPHICS: Runs Tests Rules ^a ----- (A) runs above or below centerline of length 8 or greater. (B) runs up or down of length 8 or greater. (F) sets of 2 observations beyond 2.0 sigma.		
^a La regla 1 está activada por definición		

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.3.- Estadísticos y
Gráficos de control

CasoP1b Un LE emplea un PCo (sangre fortificada con etanol 1 g.L⁻¹), asignando $\mu = 1 \text{ g.L}^{-1}$ 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

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

Runs Tests

- Puntos fuera-de-control

Rules
(A) runs above or below centerline of length 8 or greater.
(B) runs up or down of length 8 or greater.
(F) sets of 2 observations beyond 2.8 sigma.

Violations

Observation	Individuals	MR(2) Chart
15.0	F	
16.0	A	
17.0	A	
18.0	A	
19.0	A	
20.0	A	

Ver fichero:
MQF-QA-II[CasosPrácticos]

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.4.- Verificación de métodos

• Verificación de métodos (Patrón de verificación, PVe)

• Limitación: muestra estable

• Consideraciones:
cubrir matrices del alcance

Ej.

PVe = ~ PCoI

negativa (< LQ): directa
+ Etanol + P.i. (ej. propanol)
(conc. deseada, 'fresca')

• Criterios de comparación:

- Criterio de aceptación (LEC): Res (PVe) = Valor nominal (PVe) {± E_{LM}}
(límite de Exactitud prefijado). Puede incluirse en un gráfico de control:
2S = E_{LM}, es decir: LAlerta = LC ± 2S = Valor nominal (PVe) {± E_{LM}}

- Criterios estadísticos: [No Criterios ENAC. No Ejemplos]; pero si coherencia

Posibilidades:

- test-t, comparación media (PVe) con Valor nominal (PVe)... mejor con S(y no s)

- Comprobar si PVe esta entre los L. Acción (Gr. Control)

- Incorporar al Gr. Control del PCo (... algunos LEC)

- ...

Muestras repetidas o muestras ciegas (muestra repetida sin conocimiento del analista) **con el mismo método.**

- **Limitación:** muestra estable
- **Consideraciones:**
- cubrir matrices del alcance.

Ej.

→ Sangre (cadáver), con/sin Etanol
+ P.i. (ej. propanol)
(conc. deseada, 'fresca')

- **Criterios de comparación:**

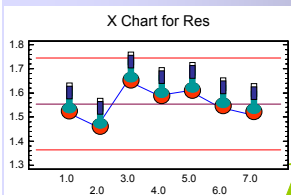
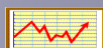
- **Criterio de aceptación:** $Res(t_i) = Res(t_1) \{ \pm E_{LIM} \}$
(Límite de exactitud prefijado)

- **Criterio estadístico:** Gráfico de control

LE: Muestras ya analizadas (opcionalmente fortificadas)
Materiales de referencia (si los hay). Muestras sintéticas preparadas.



Posibles Gráficos de control de medias. Ejemplo

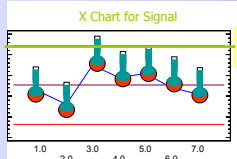


- P_{Co} (Sangre + Etanol + P.i.)

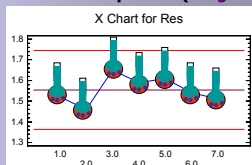
$$- P_{ve} + P_{co}$$

* 2 niveles de conc. (2 Gráficos)

- **Muestra negativa** (sangre + **P.i.**)



Signal
for LQ



- **Muestras** repetidas (**sangre** + **P.i.**)

Muestras repetidas o muestras ciegas (muestra repetida sin conocimiento del analista) **con distinto método.**

- **Limitación:** muestra estable
- **Consideraciones:**
- cubrir matrices del alcance.

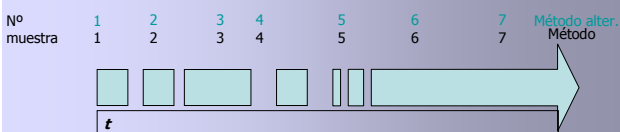
Ei.

→ Sangre (cadáver), con/sin Etanol
+ P.i. (ej. propanol)
(conc. deseada, 'fresca')

- **Criterios de comparación:**

- **Criterio de aceptación:** $Media = Media \{ \pm E_{JM} \}$ (límite de Exactitud prefijado)

- **Criterio estadístico:**
test-t experimento pareado



MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.6.- Intercomparaciones

Intercomparaciones (Ensayos de aptitud, interlaboratorio)

- LE (codificado) – participa con su método rutinario (ej. acreditado) en un análisis junto a otros LE (cada uno con su método)
- Todos analizan una misma muestra/material (bajo un mismo protocolo), gestionada por el coordinador del estudio.
- El coordinador analiza los resultados de todos los LE. Emite una puntuación (ej. z-score) que marca la competencia de cada LE

$$z\text{-score}(\text{LE}) = (\text{Media}(\text{LE}) - \mu_0) / \sigma$$

Decisiones:

- $|z| \leq 2$ (Satisfactorio)
- $2 < |z| < 3$ (Discutible, cuestionable)
- $|z| \geq 3$ (Insatisfactorio) => Acciones correctivas

- * Aspectos crítico: Valores de referencia (μ_0, σ)
- * En muchos casos se escogen de entre los resultados de los LE (tras eliminar anómalos)

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.6.- Intercomparaciones

NT-03 rev3. Octubre 2005.

- Política de ENAC sobre intercomparaciones (para 1 LE):
1 participación antes de la acreditación
- Objetivos (para 1 LE):
 - Comparar sus resultados.
 - Evaluar los resultados a lo largo del tiempo.
 - Detectar tendencias.
 - Acciones preventivas o correctivas

Ej. Evaluar los valores de $z(\text{LE})$ con el tiempo

- Consecuencias (para 1 LE):
 - Limitar el uso del método.
 - Repercusiones en muestras anteriores.
 - Informar al cliente.

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.6.- Intercomparaciones

Muestra 5
Suministrado como: Metales Tóxicos (Conservados en 0.5% de Ácido Nítrico)
1 x 500 mL de muestra de metales que contiene todos los analitos excepto mercurio y estaño
2 x 30 mL disoluciones adicionales para mercurio y estaño

Analito	AV	μ_0	Max	SDPA % (fijado)	Unidades	DP
Cadmio	RMean	6	7.5 (0.2)	µg/L	2	
Plomo	RMean	25	7.5 (0.5)	µg/L	1	
Níquel	RMean	24	7.5 (0.8)	µg/L	1	
Selenio	RMean	12	10 (0.5)	µg/L	2	
Arsénico	RMean	12	10 (0.4)	µg/L	2	
Antimonio	RMean	6	10 (0.25)	µg/L	2	
Mercurio	RMean	1.2	10 (0.05)	µg/L	3	
Cobalto	RMean	25	7.5 (1)	µg/L	1	
Vanadio	RMean	25	7.5 (1)	µg/L	1	
Cromo	RMean	60	7.5 (2)	µg/L	1	
Molibdeno	RMean	25	7.5 (1)	µg/L	1	
Estaño	RMean	100	10 (1)	µg/L	1	
Berilio	RMean	5	7.5 (0.2)	µg/L	2	

Esta muestra utiliza muestras de agua natural y los valores son indicativos, basados en el uso de aguas utilizadas en el pasado.

Edición: 7

Muestra 7A
Suministrado como: Pesticidas Organoclorados
1 x 2 L de muestra de
1 x 10 mL disolución

Analito	AV	Max	SDPA % (fijado)	Unidades	DP
Endrin	Formulación	120	10 (5)	ng/L	1
Dieldrin	Formulación	50	10 (1.5)	ng/L	1
Aldrin	Formulación	50	10 (1.5)	ng/L	1
p,p'-DDT	Formulación	120	10 (5)	ng/L	1

Edición: 7

Página 13 de 37

Fecha de edición: Enero 2010

Valores asignados

• Valor asignado (Media robusta todos)

• Valor asignado (por preparación (referencia))

• Desviación estándar (robusta)

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.6.- Intercomparaciones

Ej. Resultados de informe de intercomparación (clásico):
z-scores (ordenados por z)

- El LEC de z_{max} es el más discrepante...
- Eliminar y recalcular estadísticos con el resto (para la segunda ronda)

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.6.- Intercomparaciones

Ejemplo: Proveedor de ensayos de aptitud ('Proficiency Testing') internacional (Análisis de aguas, elementos comunes, pero también de interés toxicológico (ej. metales pesados, plaguicidas, elementos radioactivos))

<https://pt.lgc.co.uk/portal/>

MASTER EN
QUÍMICA FORENSE

Aseguramiento
de la calidad

2.6.- Intercomparaciones

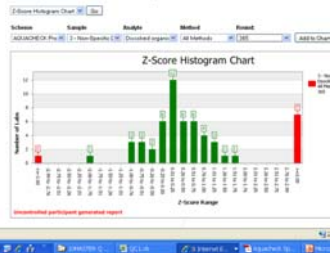
Results submission
Sample results entry continued

- Enter your result (Required field)
- Enter your uncertainty (this is an optional field but you are strongly encouraged to provide this value)
- Enter an analysis date (Optional field)
- Set the nomination status

- Your chart will now be plotted.
- To clear this chart or start a new chart, select a chart type and press 'Go'.



Example of a z score histogram chart.



MASTER EN QUÍMICA FORENSE

ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD-I QUALITY ASSURANCE, QA (ESTRATEGIAS)

- Formal (acreditación)
- Interno

* Aspectos técnicos (material, criterios)

Prof.: Salvador Sagrado
Doctor en Química