





---

**FICHA TÉCNICA**

---

TÍTULO:

Guia RELACRE 3

VALIDAÇÃO DE RESULTADOS EM  
LABORATÓRIOS QUÍMICOS

EDIÇÃO: RELACRE

DESIGN GRÁFICO: RELACRE

CAPA: Alda Rosa

IMPRESSÃO: Espaço 2 Gráfico

TIRAGEM: 500 exemplares /2ª tiragem

DEPÓSITO LEGAL: 97329/96

ISBN: 972-96727-2-5

---

# Guia RELACRE 3

EDIÇÃO: JANEIRO 96

VALIDAÇÃO DE

RESULTADOS EM

LABORATÓRIOS

QUÍMICOS



Este documento foi elaborado pelo GRUPO DE TRABALHO GT02

**“ENSAIOS QUÍMICOS”**

da COMISSÃO TÉCNICA RELACRE CTR03

**“ENSAIOS QUÍMICOS, FARMACÊUTICOS E MICROBIOLÓGICOS”**

O conteúdo é da responsabilidade dos que colaboraram na sua elaboração.

É intenção da RELACRE proceder à revisão deste documento sempre que se revele oportuno

Na elaboração da presente edição colaboraram:

Leopoldo Cortez ( <i>coordenador</i> )	IPQ
Ana Alvarez Diniz	SGS/Qualitest
Ana Cristina Almeida	PETROGAL
Ana Paula Ramos	PETROGAL
Armanda Rolo	PETROGAL
Ascensão Trancoso	INETI
Beatriz Pereira da Silva	DGA
Dulce Monteiro	CTCV
Fátima Loja	IPIMAR
Francisco Ferreira Gírio	INETI
Ilda Damas Mora	INSA
Isabel Silva Pinto	EPAL
João Matos	DGA
Jorge Correia Ribeiro	PETROGAL
Judite Gregório Camacho	AMBIO
Luis José Cabrita	PETROGAL
Margarida Guerreiro	EPAC
Maria Antónia Vaz	CIVEC
Maria Fátima Alpendurado	IAREN;FFUP
Maria Fernanda Martins	IPIMAR
Maria Guerra Prazeres	INETI
Maria Isabel Mateus	SMAS-Loures
Maria João Benoliel	EPAL
Maria José Macedo	ISQ
Maria José Santa-Marta	IPPAA
Maria Júlia Vaz	APGC/ITG
Maria Manuela Marques	TECNOCEL
Maria Manuela Salta	LNEC
Maria Olinda Braga Reis	LNEC
Maria Rosário Amaral	CTCV
Maria Teresa Crespo	IBET
Mécia Tareco	LPQ
Nuno Soares Franco	PETROGAL

Direitos de Autor protegidos segundo legislação em vigor.

Proibida cópia total ou parcial sem autorização escrita da RELACRE.



<b>PREÂMBULO</b>	<i>1</i>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<i>1</i>
<b>2. QUALIDADE DOS RESULTADOS</b>	<i>3</i>
2.1 Exactidão e Precisão	<i>3</i>
2.2 Incerteza	<i>5</i>
2.3 Critérios de Aceitação	<i>6</i>
2.4 Algarismos Significativos	<i>7</i>
2.5 Documentação	<i>8</i>
<b>3. CONTROLO DA QUALIDADE</b>	<i>9</i>
3.1 Controlo da Qualidade Externo	<i>10</i>
3.1.1 Materiais de Referência Certificados	<i>10</i>
3.1.2 Ensaios Interlaboratoriais	<i>12</i>
3.1.3 Avaliação do Desempenho	<i>13</i>
3.1.4 Rastreabilidade	<i>14</i>
3.2 Controlo da Qualidade Interno	<i>18</i>
3.2.1 Duplicados	<i>18</i>
3.2.2 Amostras-Cegas	<i>18</i>
3.2.3 Adição de Padrão	<i>19</i>
3.2.4 Materiais de Referência Internos	<i>19</i>
3.3 Cartas de Controlo	<i>21</i>
3.3.1 Fundamentos	<i>21</i>
3.3.2 Cartas de Controlo de médias ou indivíduos	<i>23</i>
3.3.3 Cartas de Controlo de Amplitudes	<i>27</i>
3.3.4 Cartas de Controlo de Somas Cumulativas	<i>28</i>
3.3.5 Parâmetros representados nas Cartas de Controlo	<i>29</i>
3.3.5.1 Materiais de Referência Internos	<i>29</i>
3.3.5.2 Curvas de Calibração	<i>30</i>
3.3.5.3 Brancos	<i>30</i>
3.3.5.4 Sinais Instrumentais	<i>30</i>
3.3.6 Acções Correctivas	<i>31</i>
3.4 Juízo Profissional	<i>33</i>
<b>4. BIBLIOGRAFIA</b>	<i>34</i>
<b>ANEXO - EXEMPLOS DE APLICAÇÃO</b>	<i>37</i>



---

## PREÂMBULO

---

Com a elaboração do presente documento pretendeu-se ir ao encontro de algumas questões relacionadas com a validação de resultados em Laboratórios Químicos, as quais têm vindo a ser levantados por associados da RELACRE.

Este documento deve ser considerado como um guia de orientações.

É intenção da RELACRE proceder à revisão periódica deste documento, pelo que se agradece o envio de sugestões sobre eventuais alterações ou aditamentos.

---

## 1. INTRODUÇÃO

---

A primeira razão da existência de um laboratório químico é a necessidade de obter resultados de análises químicas. No entanto, esta missão só será cumprida se os resultados produzidos tiverem a qualidade adequada ao uso que lhes vai ser dado. Este princípio está claramente expresso na seguinte frase que traduz a política do NIST (National Institute for Standards and Technology, EUA):

"No data is better than bad data"

Então, assume-se como **princípio básico da validação de resultados**:

'Um resultado para ser dado como válido tem de satisfazer os requisitos de qualidade que lhe sejam exigidos.'

O próximo capítulo incidirá sobre a avaliação da qualidade de um resultado, e as noções que estão envolvidas.

No capítulo seguinte introduz-se o conceito de Controlo da Qualidade e explicam-se as acções que lhe estão associadas. Estes temas fazem parte integrante dos procedimentos de garantia da qualidade específicos de cada método de análise, mencionados na norma NP EN 45001.

Deve ficar claro que para o bom funcionamento e desempenho da validação de resultados deve existir um Sistema de Garantia da Qualidade, integrando aspectos complementares aos focados neste documento, nomeadamente relativos a:

- formação e qualificação do pessoal;
- organização e distribuição de responsabilidades;
- calibração e domínio dos equipamentos;
- conhecimento e validação dos métodos analíticos;
- gestão e manuseamento de amostras.

## 2. QUALIDADE DOS RESULTADOS

Conforme se disse, a avaliação da qualidade de um resultado é uma das etapas para a validação do mesmo. Para se efectuar esta avaliação são usados três conceitos, exactidão, precisão e incerteza, que importa clarificar e definir.

### 2.1 EXACTIDÃO E PRECISÃO

A qualidade do resultado de uma análise é função da sua exactidão e precisão, ou seja, quanto mais exactos e precisos forem os resultados, melhor a sua qualidade.

As definições de exactidão e precisão são apresentadas de seguida, e estão coerentes com a norma ISO 3534:

#### **Exactidão**

"Concordância entre o valor obtido e o valor convencionalmente aceite como verdadeiro".

#### **Precisão**

"Concordância entre os resultados obtidos por aplicação do mesmo procedimento de ensaio várias vezes em materiais idênticos, em condições definidas".

Actualmente o termo precisão já não se encontra na terminologia usada em Metrologia ("International Vocabulary of basic and general terms in Metrology"), tendo sido substituído pelos dois termos seguintes (ISO 3534):

#### **Repetibilidade**

refere-se à precisão obtida "nas mesmas condições (mesmo laboratório, mesmo operador e equipamento, durante um curto intervalo de tempo)."

#### **Reprodutibilidade**

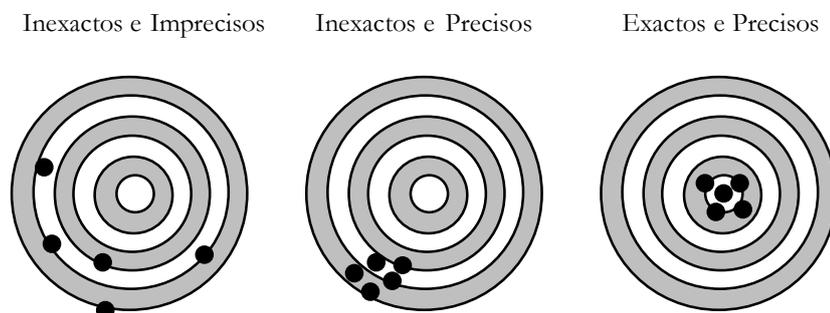
refere-se à precisão obtida "fazendo variar as condições (diferentes laboratórios, operadores, equipamentos, e/ou tempos)."

No contexto deste documento, e dado que a situação de variabilidade a longo prazo (dos resultados de um Laboratório) não está contemplada nas definições anteriores, o termo '**precisão**' será empregue para exprimir:

'Concordância dos resultados obtidos no próprio laboratório, em ensaios espaçados no tempo e independentes, aplicando o mesmo método de análise à mesma amostra, e nas condições normais de funcionamento do laboratório com respeito aos operadores e equipamento utilizado.' Pressupõe-se que as características da amostra não variam durante o intervalo de tempo considerado.

Esta definição contempla uma situação intermédia entre a repetibilidade e a reprodutibilidade, designada no projecto de norma ISO/DIS 5725 (parte 3) por precisão intermédia, e aí reconhecida como mais representativa da variabilidade de resultados num laboratório, e como tal, mais aconselhável de usar.

Na Figura 1 encontra-se uma visualização gráfica das definições de exactidão e precisão, assumindo-se o centro do alvo como o valor verdadeiro.



**FIGURA 1**  
Exactidão e Precisão

Em Química é precisamente a noção de 'valor verdadeiro' que tem sido difícil de estabelecer, facto que tem originado até hoje várias controvérsias. Actualmente, é internacionalmente aceite como valor convencionalmente verdadeiro o valor certificado de um Material de Referência Certificado (MRC), ou o valor médio obtido em Ensaios Interlaboratoriais apropriados (ver 3.1.1 e 3.1.2).

## 2.2 INCERTEZA

A noção de incerteza de um resultado é antiga no domínio da Metrologia, mas bastante recente na área da Química (e não só). A incerteza tem por vezes sido confundida com o erro de um resultado, o que não é correcto, pois a incerteza exprime a possibilidade de erro do resultado, enquanto que o erro é a medida da exactidão do resultado. As definições que se irão usar constam do "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement":

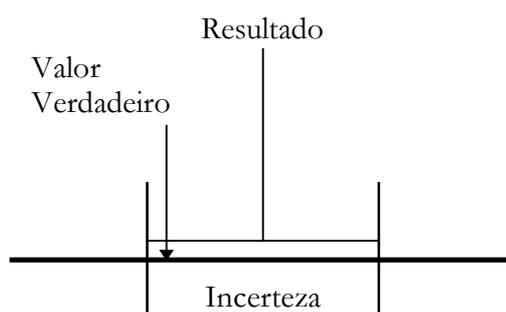
### **Incerteza**

"Parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão de valores que se pode razoavelmente atribuir à grandeza medida".

### **Erro**

"Diferença entre o valor obtido e o valor convencionalmente aceite como verdadeiro".

Para o cálculo de incertezas foi adoptado por várias entidades (nomeadamente o IPQ, WELAC, ISO, IUPAC, EUROLAB e EURACHEM) como documento orientador o referido Guia ISO. Assim, se se tomar em conta que o valor verdadeiro deve estar compreendido dentro do intervalo de incerteza atribuído ao valor obtido (Figura 2), logo se conclui que para o cálculo da incerteza deve ser considerada não só a precisão do Laboratório, mas também a sua exactidão.



**FIGURA 2**

Valor Verdadeiro e Incerteza do resultado

Quando a incerteza for correctamente estimada, ela pode ser considerada como uma medida da qualidade do resultado, isto é, quanto menor a incerteza, maior a qualidade.

### 2.3 CRITÉRIOS DE ACEITAÇÃO

Foi referido atrás que os resultados deverão satisfazer requisitos de qualidade para serem validados. Contudo, nem todos os laboratórios definem de forma inequívoca objectivos de qualidade para os seus resultados, sendo muitas vezes afirmado que a qualidade do resultado deve ser a melhor possível. Esta definição (e outras similares) constitui um exercício de filosofia gratuito, já que permite um vasto leque de ambiguidades, e não garante que a qualidade dos resultados seja adequada ao uso que lhes é feito ou exigido.

Então, deverão existir critérios de aceitação/rejeição da qualidade dos resultados finais, expressos de forma numérica, de modo a que se conheça e garanta o cumprimento de requisitos de qualidade.

Paralelamente, deverão também ser estabelecidos sub-critérios de aceitação nas diferentes fases do processo de obtenção desses resultados, de modo a permitir controlar e gerir a qualidade do resultado que está a ser produzido. Estes critérios deverão ainda conter as medidas a tomar no caso de rejeição (acções correctivas).

Como exemplo, suponhamos que o Laboratório estabeleceu como requisito de qualidade para uma dada análise que o resultado final tenha um erro relativo máximo de 5%, ou uma incerteza máxima de 100 µg/L. Nestes casos, os critérios de aceitação do resultado final estão claramente definidos, pelo que se torna fácil verificar o seu cumprimento.

## 2.4 ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS

Um resultado tecnicamente válido, para além de ter sido obtido seguindo uma metodologia adequada, também deve ser apresentado no relatório (ou boletim) de análise de forma correcta e coerente.

Assim, o número de algarismos significativos apresentados no resultado deve seguir um critério estabelecido, que se pode basear em 2 tipos de considerações:

- indicações expressas na norma de análise usada;
- incerteza estimada para o resultado.

De facto, não faz sentido, por exemplo, apresentar resultados de análises de pH até à centésima casa se o aparelho só tem resolução à décima, ou se a precisão do Laboratório se situa na décima, ou ainda se os testes com MRC mostram desvios na décima.

No caso do resultado ser apresentado com a sua incerteza associada, o resultado deve ser arredondado de forma a que apenas os 2 últimos algarismos significativos estejam afectados pela incerteza (p.ex.:  $1,257 \pm 0,012$  mg/L).

Em análise quantitativa, deve ser adoptado o critério de indicar "inferior a x mg/l" (ou outra unidade) os resultados inferiores ao limite de detecção ou de quantificação, possibilitando ao cliente conhecer o valor numérico em causa. O uso de expressões do tipo "não-detectado" oculta informação útil para o cliente.

## 2.5 DOCUMENTAÇÃO

O Laboratório deve indicar num capítulo do seu Manual da Qualidade, ou no seu procedimento de ensaio (ou noutro documento referenciado pelo Manual da Qualidade), quais os requisitos de qualidade para o resultado final, e quais as acções de Controlo da Qualidade (e critérios de aceitação) a efectuar, para cumprir esses objectivos de qualidade.

Em certos casos, nomeadamente quando o Laboratório executa centenas de métodos de análise, ele pode descrever estes assuntos por técnicas analíticas, e particularizar apenas para análises especiais, em vez de o fazer ensaio a ensaio. Contudo, ele deve sempre fazê-lo claramente e sem ambiguidades.

Por vezes, também a qualidade dos resultados produzidos pelo Laboratório tem de ser ajustada em função das exigências do cliente, pelo que o Laboratório pode salvaguardar esta situação. Contudo, o Laboratório deve estar preparado para indicar quais são os requisitos de qualidade que os seus resultados cumprem em rotina, para os quais estabeleceu a tabela de preços de análise, e quais os requisitos máximos de qualidade que pode atingir.

Esta definição dos requisitos de qualidade dos resultados deve abranger também os laboratórios fabris de apoio à produção, e não apenas os laboratórios de prestação de serviços; de facto, só conhecendo as limitações dos laboratórios que controlam as características dos produtos, é que a empresa pode estabelecer tolerâncias (ou especificações) correctas para esses produtos.

### **3. CONTROLO DA QUALIDADE EM ANÁLISES QUÍMICAS**

Após a fase inicial de estudo do equipamento e da técnica analítica, e aprovação do método de análise, o Laboratório deve exercer um controlo da sua execução, de modo a garantir que as condições de validade do método se mantêm, sem as assumir de olhos fechados.

Além disso, é irrealista pensar que num Laboratório químico (qualquer que seja) não se cometem erros, pelo que para se poder ter confiança na qualidade dos resultados produzidos (e na sua validação) é preciso actuar em duas frentes:

- conhecer e identificar as potenciais causas de erro e tentar eliminá-las;
- possuir um sistema de detecção de erros baseado no controlo do processo analítico.

Deve assim o Laboratório possuir um sistema de Controlo da Qualidade (CQ) dos resultados obtidos, à semelhança da filosofia e metodologia usada na indústria para fabricar produtos. Neste contexto adoptou-se a seguinte definição de controlo da qualidade (ISO 8402):

#### **Controlo da Qualidade**

“conjunto das técnicas e actividades de carácter operacional utilizadas com vista a responder às exigências da qualidade.”

Vamos dividir as acções de CQ em internas e externas segundo as definições abaixo indicadas (Guia WELAC/EURACHEM):

#### **CQ externo**

acções de CQ efectuadas pelo laboratório, mas cuja realização depende de uma intervenção (ou participação) exterior ao laboratório.

#### **CQ interno**

acções de CQ cuja implementação depende apenas da vontade e meios do laboratório, e não de um factor externo.

### 3.1 CONTROLO DA QUALIDADE EXTERNO

Estas acções são indispensáveis para o Laboratório se situar na comunidade laboratorial, e têm geralmente como objectivo avaliar a exactidão dos resultados produzidos.

#### 3.1.1 MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Os MRC são cada vez mais um pilar no CQ de uma análise química. A sua definição, bem como a de MR, consta do Guia ISO 30:

##### **Material de Referência**

"Material ou substância com uma (ou mais) propriedade suficientemente bem estabelecida para ser usado na calibração de um equipamento, avaliação de um método de medida, ou atribuição de valores a materiais".

##### **Material de Referência Certificado**

"Material de Referência em que o valor de uma (ou mais) propriedade foi certificado por um processo tecnicamente válido, sendo acompanhado ou rastreável a um certificado ou outro documento produzido pela entidade certificadora".

De acordo com estas definições, um MR pode ser um padrão-mãe preparado pelo Laboratório, ou um reagente (ou padrão) vendido por uma firma comercial.

Um MRC distingue-se pelo facto do valor da concentração (ou outra grandeza) de cada parâmetro ter uma incerteza atribuída (não o grau de pureza). Actualmente existe grande procura deste tipo de produtos, pelo que apareceram algumas entidades que se intitularam como produtoras de MRC, sem que tenham evidenciado possuir condições e competência para o fazer. Assim, convém adquirir MRC produzidos por organismos reconhecidos e com credibilidade, como sejam:

- o Bureau Comunitário de Referência (BCR) da Comissão da União Europeia (DG XII) - actualmente, o BCR é designado por Programa Medições e Ensaios;
- o National Institute of Standards and Technology (antigo National Bureau of Standards) dos Estados Unidos da América;
- o US Geological Survey dos Estados Unidos da América;

- o US Environmental Protection Agency dos Estados Unidos da América;
- o National Research Council do Canadá;
- a Agência Internacional de Energia Atômica.

Como em qualquer aquisição, o comprador deve verificar a adequabilidade do produto que compra, e certificar-se de que adquire aquilo que pretende.

O uso correcto dos MRC consiste na sua análise para avaliar o desempenho do Laboratório nas determinações dos parâmetros certificados. Assim, o Laboratório pode testar a sua competência e procurar melhorá-la até atingir um nível de qualidade adequado. Os MRC não devem ser usados para o traçado das curvas de calibração, mas sim para a sua verificação periódica.

Após a análise de um MRC deve ser comparado o valor obtido com o valor certificado, determinando-se o erro e exactidão da análise. Quando o valor obtido não se encontrar dentro do intervalo de incerteza indicado para o valor certificado, o Laboratório deve procurar as causas desse desvio e tentar eliminá-las ou aceitá-las (ver também 3.1.3 e 3.3.6). Consoante os requisitos de qualidade definidos para os resultados, o Laboratório pode adoptar uma tolerância diferente para os desvios encontrados.

Embora o desempenho obtido na análise de um MRC não deve ser extrapolado para amostras com matrizes diferentes, nestes casos permitem uma evidência mínima do domínio da técnica analítica.

A periodicidade de análise dos MRC deve ser estipulada em função da frequência de análises efectuadas, de estas serem de rotina ou de carácter pontual, do grau de conhecimento das amostras, da complexidade das técnicas, e do grau de confiança exigido ao resultado. Como referência, uma análise anual pode ser a frequência mínima (ver também 3.1.4).

### 3.1.2 ENSAIOS INTERLABORATORIAIS

Os ensaios interlaboratoriais também costumam ser designados por intercalibrações ou intercomparações laboratoriais. A definição de ensaio interlaboratorial consta do Guia ISO 43:

#### **Ensaio Interlaboratorial**

"Organização, realização e avaliação de ensaios no mesmo (ou similar) item ou material, por dois ou mais laboratórios, de acordo com condições pré-determinadas."

Aconselha-se que, por razões estatísticas, para a realização de um ensaio interlaboratorial o número de participantes seja próximo ou superior à dezena. Consequentemente, uma troca de padrões (e/ou amostras) entre 2 laboratórios, deve ser encarada como uma cooperação interlaboratorial e não como um ensaio interlaboratorial.

Existem diversos tipos de ensaios interlaboratoriais, consoante os objectivos a que se destinam, apresentando-se de seguida alguns exemplos:

- ensaio interlaboratorial de aptidão: destina-se a avaliar o desempenho dos laboratórios participantes (Guia ISO 43), funcionando nalguns países como uma condição para a acreditação do laboratório; se possível, deve estar rastreado a um MRC, podendo geralmente os participantes usarem os métodos que entenderem (Protocolo AOAC & ISO & IUPAC);
- ensaio interlaboratorial de normalização: destina-se a estudar as características de um método de análise, nomeadamente a sua reprodutibilidade e repetibilidade; neste caso, é condição de acesso a utilização exclusiva do método em causa;
- ensaio interlaboratorial de certificação: tem por objectivo obter o valor certificado para um material candidato a MRC, sendo condição de certificação nalgumas situações a utilização de laboratórios com técnicas de ensaio diferentes (Griepink).

Caso o Laboratório pretenda demonstrar que tem uma precisão compatível com a de outros laboratórios, pode recorrer a um ensaio do tipo de normalização. Mas quando tem por objectivo evidenciar a exactidão dos seus resultados (ver 3.1.3), então deve participar em ensaios do tipo de aptidão ou certificação.

À semelhança do relatório de uma auditoria, os resultados obtidos pelo Laboratório nos ensaios interlaboratoriais em que participa devem ser objecto de uma análise cuidada, de que resulta o correspondente plano e calendário de acções correctivas (ver 3.3.6).

Qualquer que seja o ensaio interlaboratorial em que tenha participado, o Laboratório deve possuir um documento descrevendo as condições de realização do ensaio, tais como (WELAC GD4):

- o tipo de amostra, modo de obtenção, eventuais estudos de homogeneidade e estabilidade, e sua rastreabilidade a padrões (MRC ou outros);
- os parâmetros determinados e o calendário de execução;
- os participantes, métodos de análise usados e valores obtidos (embora o laboratório possa apenas conhecer os seus resultados);
- as entidades organizadoras, ou de alguma forma intervenientes, e a sua função;
- as regras e condições de acesso, de participação, de análise, e de confidencialidade;
- o tipo de cálculos, tratamentos estatísticos e critérios usados na avaliação dos resultados.

### 3.1.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO

Quer para avaliar o desempenho em ensaios de aptidão, quer na análise de MRC, deve ser usada a seguinte fórmula ("Z-scores" - Protocolo AOAC & ISO & IUPAC):

$$Z = \frac{X_{\text{lab}} - X_{\text{v}}}{s}$$

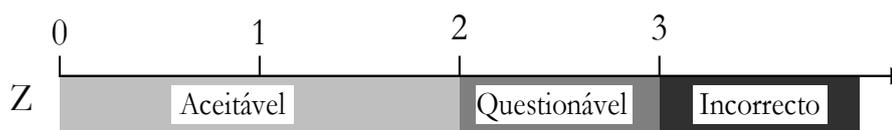
em que:

$X_{\text{lab}}$  valor obtido pelo Laboratório

$X_{\text{v}}$  valor aceite como verdadeiro, quer seja o valor certificado do MRC, ou o estabelecido no ensaio interlaboratorial

$s$  unidade de desvio, que pode ser o desvio-padrão do MRC, ou o desvio-padrão da média dos laboratórios no ensaio interlaboratorial, ou ainda a incerteza de  $X_{\text{v}}$

A avaliação é feita (Protocolo AOAC & ISO & IUPAC) segundo a seguinte escala de pontuação (Figura 3):



**FIGURA 3**

Avaliação do desempenho com "Z-scores"

Se bem que idealmente o Laboratório devesse ter "Z-scores" inferiores a 2, na prática tal nem sempre sucede. Nestes casos, o que se deve fazer é elaborar um plano de acções correctivas (ver 3.3.6), que deve incluir as seguintes acções:

- procurar as causas explicativas do sucedido, corrigi-las, e reavaliar-se para confirmar a sua efectiva eliminação;
- tentar detectar se outros resultados terão sido afectados, e em caso afirmativo, tomar as medidas adequadas (incluindo a repetição das análises quando possível).

Caso o Laboratório calcule a incerteza ( $U_{lab}$ ) do seu resultado, o valor de  $X_V$  deve estar dentro do intervalo de incerteza de  $X_{lab}$  (ver 2.2), sem o que o intervalo de incerteza estará demasiado pequeno, e o valor da incerteza subestimado.

Nestes casos, é geralmente empregue o conceito de erro normalizado,  $E_n$ , para efectuar a avaliação do desempenho (WECC doc.15):

$$E_n = \frac{X_{lab} - X_V}{U_{lab}} \quad |E_n| \leq 1, \text{ se } U_{lab} \text{ está bem estimada}$$

### 3.1.4 RASTREABILIDADE

A definição de rastreabilidade adoptada consta do VIM:

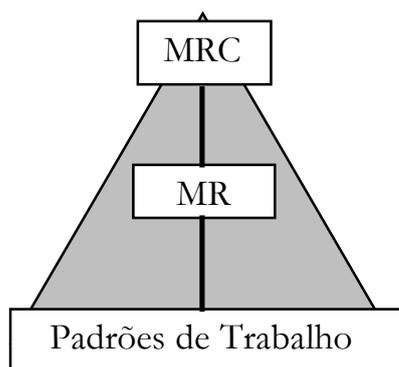
#### Rastreabilidade

"Propriedade de um resultado da medição ou de um padrão, que consiste em poder relacionar-se a referências adequadas, geralmente padrões nacionais ou internacionais, por intermédio de uma cadeia ininterrupta de comparações, estando estimadas as incertezas envolvidas."

A rastreabilidade das medições a padrões nacionais e internacionais é um passo fundamental para a aceitação dos resultados. Pretende-se que haja um elo comum (o padrão nacional ou internacional) que relacione o trabalho desenvolvido pelos diversos laboratórios, possibilitando a correlação dos resultados obtidos.

Para se estabelecer este conceito é necessário que exista uma cadeia hierárquica de padrões, denominada Cadeia Metrológica, em que os padrões do topo da pirâmide servem de referência a nível internacional, enquanto que os padrões da base são os normalmente usados na calibração do equipamento (designados por Padrões de Trabalho, PT).

Em Química tem sido difícil construir esta pirâmide, sendo actualmente aceite que os MRC ocupem o topo da cadeia, conforme indicado na Figura 4. Em certas áreas (ainda) não existem MRC, embora por vezes existam padrões internacionais que os substituem nessa função.



**FIGURA 4**

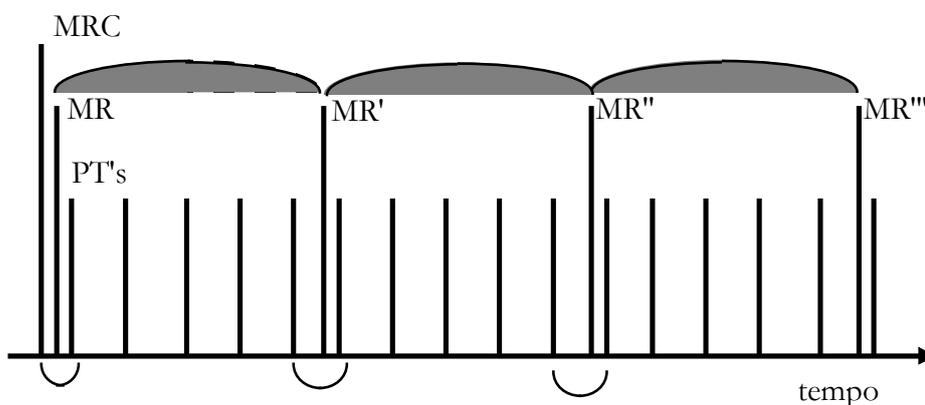
Cadeia Metrológica em Química

Para que um Laboratório químico evidencie a rastreabilidade das suas medições deve comparar o seu padrão MR (e PT) com o MRC. Teoricamente, esta comparação deve fazer-se sempre que o PT mude. Contudo, em Química, a maioria dos PT preparados são utilizados de uma só vez, aquando de cada análise, o que implicaria que a comparação com o MRC fosse feita em cada análise. Tal situação não é desejável do ponto de vista económico, nem viável em termos de disponibilidade de MRC.

Assim, pode aceitar-se que alguns MR (e PT) sejam utilizados sem serem comparados com MRC, desde que seja evidenciada a estabilidade dos MR (e PT). Tal evidência pode ser conseguida controlando a resposta do equipamento, e/ou mediante ensaios específicos. Sempre que possível, cada novo MR (e/ou seus PT) deve ser comparado com o anterior.

Muitas vezes os MRC (ou padrões análogos) ainda não existem em variedade suficiente para satisfazer as necessidades. Nestes casos, aceita-se que a Cadeia termine em MR preparados pelo Laboratório ou por outras entidades. O conceito de rastreabilidade liga-se com a necessidade de obter resultados comparáveis, pelo que nestes casos se torna ainda mais premente o recurso a ensaios interlaboratoriais adequados (ver 3.1.2).

Nas Figuras 5a e 5b apresentam-se esquemas ilustrativos de um sistema de calibrações rastreado a um MRC. Nesta Figuras, os arcos junto ao eixo temporal indicam quando se comparam os padrões (e quais), enquanto que os arcos sombreados no topo indicam a correspondente rastreabilidade conseguida.



**FIGURA 5a**

Rastreabilidade para análises químicas em rotina

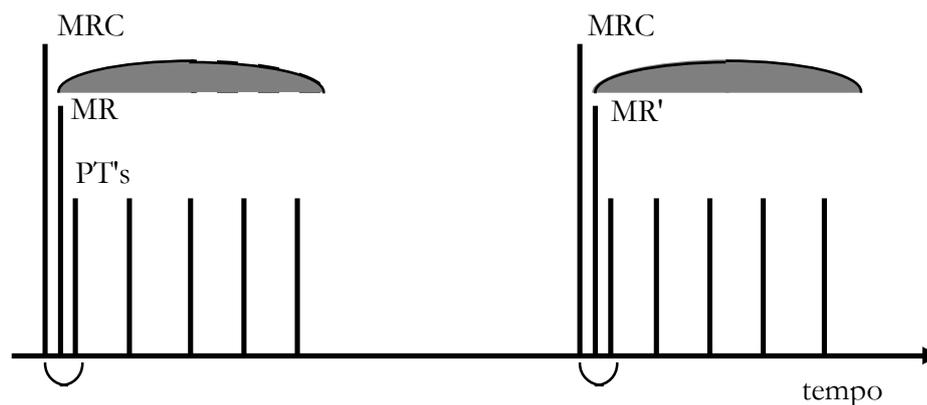


FIGURA 5b

Rastreabilidade para análises químicas pontuais

Como curiosidade, refira-se que nalguns casos (raros) se reclamou ter conseguido obter a rastreabilidade de uma análise química ao padrão SI de quantidade de matéria, a mole (DeBièvre). Esta situação é difícil de conseguir porque por um lado não existem padrões químicos puros a 100%, e por outro não existem técnicas analíticas livres de interferências.

Embora existam diversas entidades internacionais (ISO/REMCO, BCR, NIST, IUPAC) que desenvolvem esforços neste campo, prevê-se que a obtenção da rastreabilidade à mole para uma análise química normal e comum, apenas venha a ser realidade no próximo século.

## 3.2 CONTROLO DA QUALIDADE INTERNO

Nesta secção far-se-à alusão a algumas acções de CQ interno, cuja periodicidade deve estar de acordo com o tipo de amostras e análises efectuadas. Em geral, estas acções visam controlar a precisão dos resultados produzidos pelo Laboratório.

### 3.2.1 DUPLICADOS

O recurso à análise da amostra em duplicado (ou triplicado, ou outro número de réplicas) só por si não garante que o resultado final tenha um menor erro (maior exactidão), pois se houver erro sistemático ambos os duplicados o possuirão. Contudo, se ocorrer um erro acidental num dos duplicados, e o outro não o possua, então o valor médio terá um erro menor. No entanto, apenas quando o número de determinações repetidas aumenta significativamente é que a lei normal de distribuição de erros permite dar uma confiança razoável na compensação dos erros acidentais.

Neste sentido, a análise em duplicado deve ser encarada como uma ferramenta de detecção de erros acidentais, e de controlo da repetibilidade. Recomenda-se que uma parcela entre 5 a 10% do total de análises seja repetida.

O uso de duplicados é particularmente recomendado para análises com vários passos e fontes de erro, bem como para novas amostras ou amostras de difícil homogeneização e/ou estabilidade. Também deve ser usada para o treino de novos analistas, ou domínio e aprendizagem de novos ensaios.

### 3.2.2 AMOSTRAS - CEGAS

As amostras-cegas são amostras cujos teores são conhecidos pelo(s) supervisor(es), mas que os analistas pensam tratar-se de amostras vulgares. Podem ser MRC ou Materiais de Referência Internos (ver 3.2.4), ou inclusivé amostras anteriormente ensaiadas.

O emprego de amostras-cegas tem por fim conhecer a precisão (ou a exactidão no caso de MRC ou padrões análogos) dos resultados produzidos, podendo ser um meio de conhecer e avaliar o desempenho dos analistas, nomeadamente estagiários.

Recomenda-se o seu uso periódico (conjugado com o uso dos duplicados), havendo que ter cuidado na informação transmitida aos analistas, para não criar um clima de suspeita e dúvida. Convém esclarecer bem o objectivo do uso de amostras-cegas, que deve ser o de auxiliar os analistas a melhorarem o seu trabalho.

### **3.2.3 ADIÇÃO DE PADRÃO**

O método de adição de padrão é frequentemente usado no Laboratório, pelo que convém esclarecer alguns aspectos do seu uso. Assim, destina-se a eliminar o chamado efeito de matriz, causado por as amostras terem composições diferentes dos padrões.

Deste modo, o emprego deste método de calibração contribui para eliminar este erro sistemático, melhorando a exactidão do resultado. Contudo, o seu emprego não garante que se obtenha o verdadeiro valor, dado que outros erros e interferências podem ocorrer. No entanto, o seu emprego (e de testes de recuperação) constitui uma prática recomendada quando se suspeita da existência de problema de matriz.

### **3.2.4 MATERIAIS DE REFERÊNCIA INTERNOS**

Os materiais de referência internos (MRI), por vezes também designados como materiais de referência do Laboratório, são um auxiliar precioso e fundamental do CQ interno.

Devem possuir uma estabilidade tal que permita o controlo da precisão (no sentido da variabilidade a longo prazo), e salvo terem sido calibrados com MRC (ou padrões análogos), não permitem o controlo da exactidão. No entanto, mesmo que possuam uma estabilidade curta, e/ou de variação conhecida, eles podem ainda dar informações úteis sobre a variabilidade dos resultados.

Idealmente devem ter uma composição semelhante à das amostras a analisar, ou seja, terem matrizes análogas. Caso tal não seja possível, podem ser usados padrões sintéticos, mas preparados independentemente dos padrões usados na calibração (isto é, em diferentes dias/frascos/analistas, etc.). Neste caso, costumam designar-se por padrões CQ.

As concentrações usadas devem ser parecidas com as das amostras (para análises de rotina), ou estabelecidas perto de zonas de interesse (p.ex., especificações dos produtos, tolerâncias legais, teores perigosos, etc.).

A frequência de utilização dos MRI deve ser estabelecida de acordo com as características de cada análise, sendo recomendado constituírem uma parcela não inferior a 5% do total das análises para os ensaios de rotina. No caso de ensaios pouco frequentes, esta frequência deve aumentar consideravelmente.

### 3.3 CARTAS DE CONTROLO

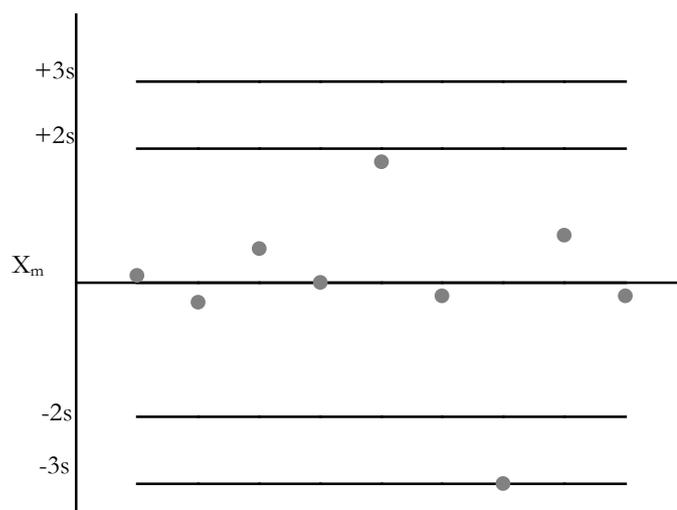
Embora as cartas de controlo (CC) sejam consideradas como parte integrante do sistema de CQ interno, a sua importância justifica a utilização de um capítulo separado.

O emprego das CC é internacionalmente aceite como um dos meios mais eficientes de exercer e visualizar um controlo contínuo sobre os resultados produzidos, e detectar erros. De facto, o seu uso é recomendado por diversas entidades tais como a ISO, WELAC, BCR, AOAC, NIST, etc. Muitas vezes não são usadas, quer por falta de formação e informação, quer por falta de disciplina e sistematização dos métodos de trabalho.

#### 3.3.1 FUNDAMENTOS

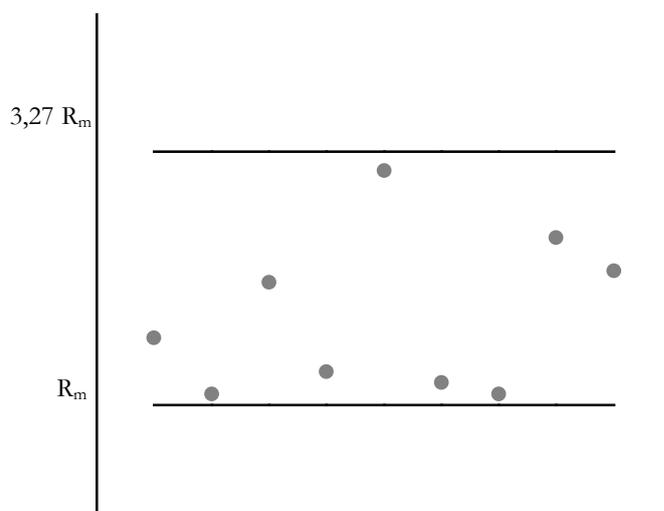
As CC foram introduzidas por Shewhart em 1931, e o conceito subjacente à sua utilização não mudou, ou seja, permitir o controlo da qualidade dos produtos (resultados) através de uma representação gráfica.

Existem 3 tipos básicos de CC (Shewhart, Aceitação e Previsão - ISO 7870), das quais se salientam as cartas de Shewhart (ISO 8258) de médias ou indivíduos, as cartas de amplitudes, e as cartas de somas cumulativas, conforme apresentado nas Figuras 6a, 6b, e 6c:



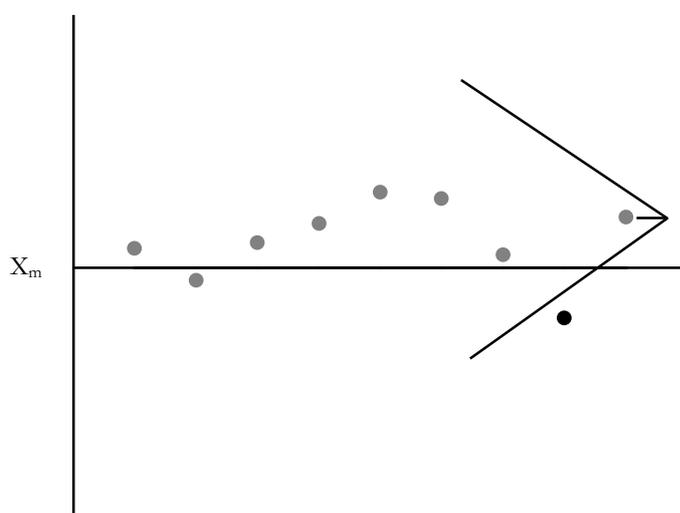
**FIGURA 6a**

Carta de Controlo de Shewhart, de médias ou de indivíduos, em que se representa a variação no tempo de um parâmetro seleccionado



**FIGURA 6b**

Carta de Controlo de amplitudes, em que se monitoriza a diferença ou amplitude de valores observada para ensaios repetidos



**FIGURA 6c**

Carta de Controlo de somas cumulativas (em inglês "Cusum"), em que se representa o somatório de desvios observados relativamente ao valor esperado

Cada um dos diferentes tipos tem as suas vantagens e inconvenientes, pelo que consoante os objectivos de cada controlo convém optar pelo tipo mais adequado para o concretizar. Contudo, existe um ponto comum, que é a necessidade de se ter o método analítico sob controlo estatístico para as cartas poderem ser utilizadas.

Um sistema analítico está sob controlo estatístico quando estiver sujeito apenas a fontes de variação estáveis (embora possa estar afectado de erro sistemático).

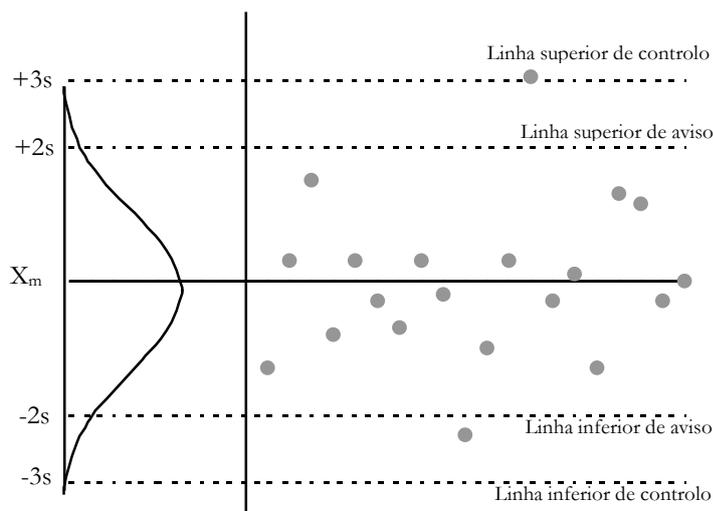
Assim, a obtenção de um estado de controlo estatístico, só por si não garante a exactidão dos resultados. No entanto, sem se ter conseguido esta estabilidade, não faz sentido fazer-se qualquer afirmação ou apreciação sobre a exactidão dos resultados de um laboratório, pois não há garantia da representatividade da situação.

### 3.3.2 CARTAS DE CONTROLO DE MÉDIAS OU INDIVÍDUOS

As CC partem do princípio que a ocorrência de erros é aleatória, pelo que a distribuição de pontos em torno do valor médio ( $x_m$ ) segue a Lei Normal (ou de Gauss). Assim, a probabilidade de um ponto se situar a mais de 2 desvios-padrão (2s) do valor médio é superior a 5%, e a mais de 3 desvios-padrão (3s) excede 0.3%.

Deste modo, além de uma linha central correspondente ao valor médio ( $x_m$ ) costumam representar-se (ISO 7873) uma série de linhas de referência (Figura 7):

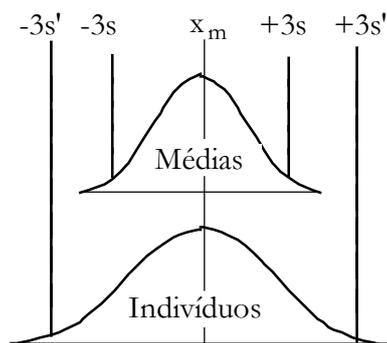
- as linhas de  $x_m \pm 2s$ , geralmente designadas como linhas de aviso;
- as linhas de  $x_m \pm 3s$ , geralmente designadas como linhas de controlo.



**FIGURA 7**

Princípios estatísticos das Cartas de Controle

As CC individuais são baseadas em observações individuais, e embora sejam mais simples de construir, são menos sensíveis que as de médias. Para evidenciar esta afirmação basta observar que para a mesma população, a distribuição individual e a distribuição considerando valores médios de grupos dessa população (Figura 8) têm desvios-padrão diferentes, havendo pontos que a distribuição de médias considera como (superior a 3s), e que ainda estão dentro da faixa  $\pm 3s$  para a distribuição de indivíduos.

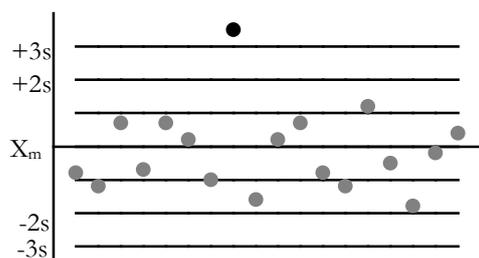


**FIGURA 8**

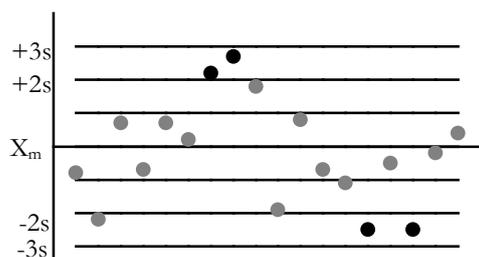
Distribuição de uma população em casos individuais ou médios

Uma vantagem adicional da utilização de cartas de médias advém do Teorema do Limite Central, pelo qual a distribuição de valores médios tende a seguir a Lei Normal, mesmo que a população individual não a siga.

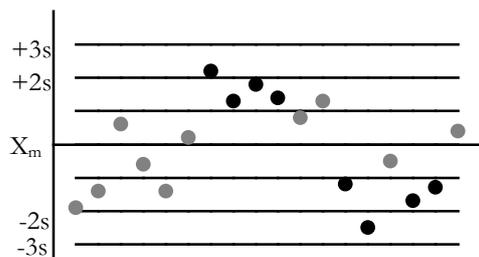
Existem diversos testes de desvios (para detectar pontos fora-de-controlo), apresentando-se nas Figuras seguintes (9a a 9h) os testes recomendados pela norma ISO 8258 (nestas Figuras os pontos fora-de-controlo estão representados por um círculo negro).



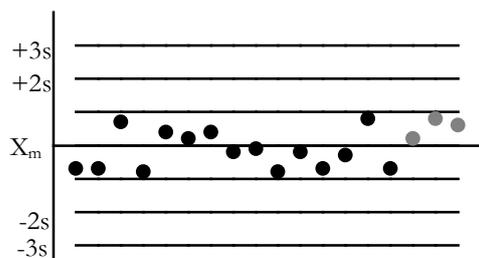
**FIGURA 9a**  
1 ponto fora de  $\pm 3s$   
(a probabilidade normal de acontecer é de 0,3%)



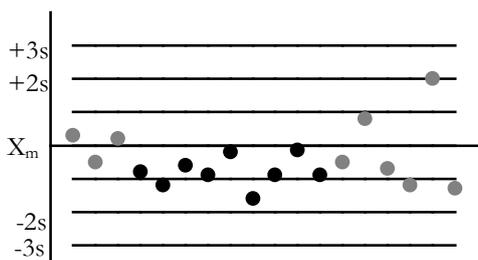
**FIGURA 9b**  
2 pontos em 3 pontos consecutivos fora de  $\pm 2s$   
(a probabilidade normal de acontecer foi ultrapassada)



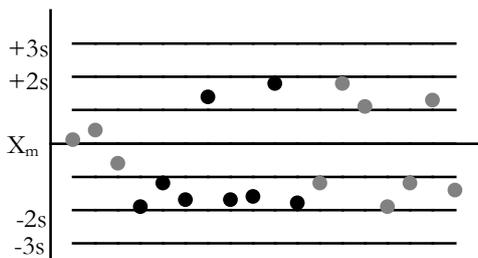
**FIGURA 9c**  
4 pontos em 5 pontos consecutivos fora de  $\pm 1s$   
(a probabilidade normal de acontecer foi ultrapassada)



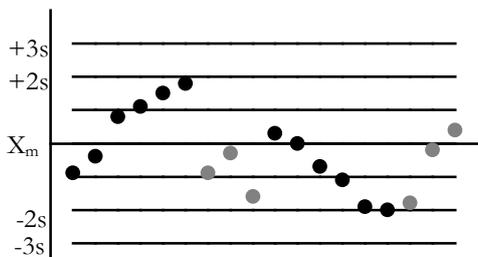
**FIGURA 9d**  
15 pontos consecutivos dentro de  $\pm 1s$   
(o desvio-padrão actual é inferior ao teórico)



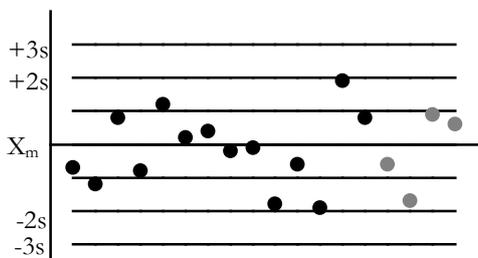
**FIGURA 9e**  
9 pontos consecutivos de um dos lados da média  
(existe um desvio sistemático relativamente ao valor estabelecido)



**FIGURA 9f**  
8 pontos consecutivos fora de  $\pm 1s$   
(existem duas distribuições em vez de uma só)



**FIGURA 9g**  
6 pontos consecutivos a subir ou descer  
(existe uma tendência não aleatória)



**FIGURA 9h**  
14 pontos consecutivos alternando a subir e a descer  
(existe uma série temporal afectando os dados)

Para elaborar uma carta de Shewhart (médias ou indivíduos), é necessário estabelecer por ensaios prévios (pelo menos 10) qual o valor médio e o respectivo desvio-padrão. Estes ensaios prévios devem ser realizados num espaço de tempo semelhante aquele em que depois se irão representar os dados (visto que geralmente o Laboratório tem uma melhor repetibilidade que precisão).

Após se ter obtido o valor médio e o desvio-padrão, traça-se a carta e começa-se a representar os pontos correspondentes às análises a controlar. Recomenda-se que em cada série ou lote de 20 análises seja efectuado pelo menos um controlo.

Em cada carta representam-se vários pontos de controlos (geralmente entre 30 a 50), após o que se deve actualizar o valor médio e o desvio-padrão utilizados.

Para fazer a actualização, o novo valor médio e desvio-padrão são calculados a partir de todos os pontos (excluindo os fora-de-controlo) obtidos e representados na última carta, ou apenas a partir dos pontos mais recentes. A nova carta irá ser construída com base nestes valores actualizados, e nela irão ser representados os novos pontos de controlo, dando continuidade ao processo de controlo estatístico.

Caso existam variações significativas do valor médio e do desvio-padrão de uma carta para a(s) seguinte(s), convém encontrar as causas e avaliar a necessidade de aplicar medidas correctivas.

Cada Laboratório tem de afinar o método para atingir a qualidade que pretende no resultado final (ver 2), ou seja, os valores da média e desvio-padrão obtidos nas CC devem ser compatíveis com a qualidade (incerteza) pretendida no valor final.

### 3.3.3 CARTAS DE CONTROLO DE AMPLITUDES

As cartas de amplitudes assumem que estando o método sob controlo estatístico, os desvios entre réplicas se mantêm dentro de limites pré-determinados.

O traçado de uma carta de amplitudes (Figura 6b) também implica a realização de estudos prévios para conhecer o valor médio ( $R_m$ ) das diferenças entre duplicados, ou da amplitude (diferença entre o máximo e o mínimo) para maior número de réplicas. Geralmente, admite-se para a linha de controlo o valor de  $3.27 R_m$ .

A metodologia para construir estas cartas está descrita na Tabela 1.

**TABELA 1**

Construção de uma carta de amplitudes

ORIGINAL	DUPLICADO	AMPLITUDE	AMPLITUDE MÉDIA
55	51	$55 - 51 = 4$	
58	52	$58 - 52 = 6$	
48	43	$48 - 43 = 5$	$(4 + 6 + 5 + 7 + 3) / 5 = R_m = 5$
46	53	$53 - 46 = 7$	
63	60	$63 - 60 = 3$	

As cartas de médias e amplitudes móveis são pouco usadas, consistindo num artifício para passar de dados individuais para dados médios, passando-se a monitorizar tendências.

### 3.3.4 CARTAS DE CONTROLO DE SOMAS CUMULATIVAS

Este tipo de carta (designada por "Cusum" em inglês) é bastante recomendado, pois é mais sensível que as cartas de médias ou indivíduos, permitindo detectar desvios ou tendências mais cedo.

Para se construir uma carta de somas cumulativas (Figura 6c), é necessário estabelecer um valor esperado para o ensaio em causa (p.ex., o valor certificado de um MRC) e somar continuamente os desvios observados, conforme exemplificado na Tabela 2.

Em seguida constroi-se uma máscara em "V", com a qual se vai controlar os desvios. Geralmente, o comprimento do segmento horizontal corresponde à distância de 2 pontos na carta, e o cone tem um ângulo de abertura (total) de  $60^\circ$  (i.e.,  $30^\circ + 30^\circ$ ).

A interpretação é feita com base nesta máscara em "V", colocando-se a ponta esquerda do segmento horizontal sobre o ponto a controlar, e verificando-se se os pontos anteriores estão dentro do cone (situação em controlo). Caso não estejam, o ponto mais antigo que estiver fora do cone indica onde o processo saiu fora-de-controlo.

Cada vez que o processo saia fora-de-controlo é necessário exercer acções correctivas e recomeçar a carta.

**TABELA 2**

Construção de uma carta de somas cumulativas

VALOR OBTIDO	VALOR ALVO	DESVIO	SOMA CUMULATIVA
55		$55 - 50 = 5$	5
52		$52 - 50 = 2$	$5 + 2 = 7$
47	50	$47 - 50 = -3$	$7 - 3 = 4$
46		$46 - 50 = -4$	$4 - 4 = 0$
51		$51 - 50 = 1$	$0 + 1 = 1$

### 3.3.5 PARÂMETROS REPRESENTADOS NAS CARTAS DE CONTROLO

Vamos agora referir os parâmetros mais vulgarmente representados nas CC, que deverão ser escolhidos consoante o tipo de análises a realizar e o tipo de CQ desejado (ver 3.2).

Difícilmente se aceita que um Laboratório químico não possa exercer algum tipo de controlo estatístico, pois há várias opções disponíveis. Assim, mesmo que se trabalhe com amostras de diferentes tipos, tal controlo pode ser feito quer usando MRI, quer monitorizando a resposta dos padrões de calibração (que geralmente não diferem tanto entre si como as amostras), ou do equipamento, conforme indicado a seguir.

#### 3.3.5.1 Materiais de Referência Internos

Os valores obtidos na análise de MRI podem ser usados e representados em CC, e assim obter-se informações sobre a estabilidade da resposta do equipamento, estado dos reagentes, desempenho dos analistas, etc. Dependendo da natureza dos MRI (ver 3.2.4), pode conseguir-se controlar directamente a exactidão das análises, ou apenas a precisão.

Dado que os MRI são preparados à parte dos padrões de calibração, permitem o controlo destes de uma forma independente e complementar àquela descrita a seguir.

### 3.3.5.2 Curvas de Calibração

Um auxiliar precioso na detecção de falhas é o controlo das curvas de calibração usadas na análise instrumental. Este controlo deve ser feito representando em CC o valor dos parâmetros da curva (declive e ordenada na origem), e analisando a sua oscilação.

Consegue-se assim detectar flutuações nas calibrações instrumentais e analíticas, na resposta dos aparelhos, desvios na preparação de padrões, e/ou deterioração de reagentes.

### 3.3.5.3 Brancos

Através da representação da resposta de brancos em CC tem-se uma ajuda para detectar eventuais contaminações ou deterioração de reagentes, pela análise da flutuação do respectivo sinal.

Permite também controlar (indirectamente) o limite de detecção e/ou quantificação.

### 3.3.5.4 Sinais Instrumentais

Em algumas técnicas analíticas, conseguem-se indicações úteis representando em CC parâmetros instrumentais, como sejam:

- tempos de retenção/número de pratos teóricos em cromatografia;
- absorvância de padrões em absorção molecular/atómica.

Este tipo de parâmetros destina-se principalmente ao controlo do equipamento, nomeadamente condições de operação e optimização.

### 3.3.6 ACÇÕES CORRECTIVAS

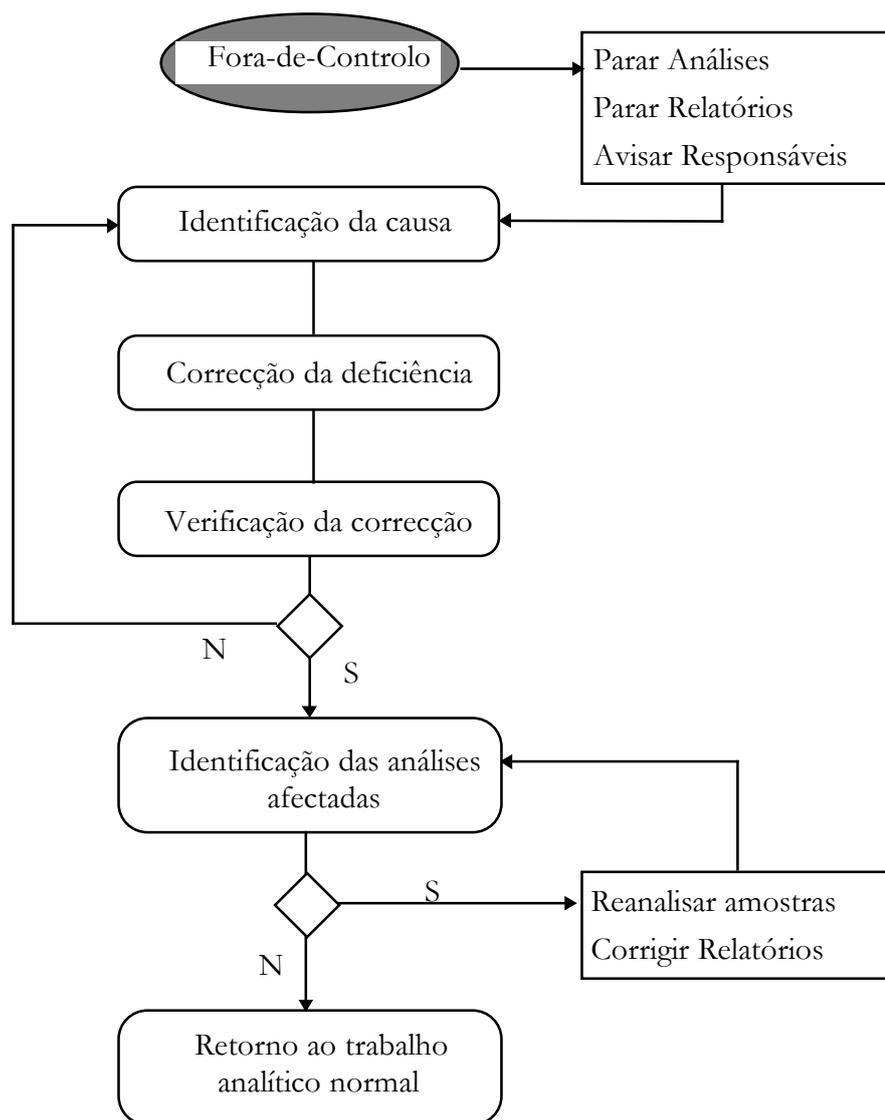
Não basta detectar a existência de anomalias no processo analítico, é necessário estabelecer o procedimento a seguir no caso da sua ocorrência. O procedimento vulgarmente seguido após a detecção de um ponto fora-de-controlo passa pelas fases esquematizadas na Figura 10.

A decisão final de repetir as análises abrangidas no(s) lote(s) afectado(s) não pode ser ignorada, devendo ser tomada após se ter verificado a inexistência de erros nos cálculos e transcrições.

Embora os custos envolvidos quando se actua desta maneira possam ser significativos, o nível e a reputação de qualidade conseguidos irão progressivamente atrair novos clientes e recompensar os esforços.

Face a este critério de actuação, convém que as cartas sejam mantidas permanentemente actualizadas, sob pena de não se detectarem as anomalias na altura certa, com o conseqüente trabalho (e custos) perdido da continuação de análises que irão ser repetidas.

Convém lembrar que deve ficar um registo das acções correctivas para cada caso, de modo a que em situações semelhantes haja orientações escritas, e a que também seja possível posteriormente reavaliar a actuação seguida.



**FIGURA 10**

Fluxograma de actuação em pontos fora-de-controlo

---

### 3.4 JUÍZO PROFISSIONAL

---

Como última etapa antes da validação do resultado, deve ser exercido sobre ele um juízo profissional, i.e., uma avaliação crítica do resultado quanto a eventuais erros de que possa estar afectado.

Para exercer este juízo crítico, quem o faz deve ter conhecimento das fontes de erro possíveis de ocorrer face à amostra e tipo de análise em causa. Com o acumular da experiência, este juízo torna-se um complemento precioso ao sistema de CQ implementado.

Em amostras de rotina, em que o resultado final é mais ou menos previsível, qualquer valor declaradamente fora da margem normal torna-se suspeito, e a respectiva análise é repetida. No entanto, o inverso nem sempre é verdadeiro, e não se deve estabelecer um programa de CQ apenas com base na obtenção de valores esperados.

Em algumas situações (p.ex.: balanço de cargas no caso de amostras de água) existem fórmulas empíricas para o controlo das análises efectuadas, devendo o seu uso ser implementado.

---

#### 4. BIBLIOGRAFIA

---

- A.Head (1993). "Traceability in chemical metrology", ISO/REMCO N.278, International Organization for Standardization, Geneva
- Analytical Methods Committee (1989), Analyst 114, pg.1489. "Recommendations for the conduct and interpretation of co-operative trials"
- Analytical Methods Committee (1989), Analyst 114, pg.1497. "Principles of Data Quality Control in Chemical Analysis"
- Analytical Methods Committee (1989), Analyst 114, pg.1699. "Robust Statistics - How not to reject outliers. Part 2: Inter-laboratory trials"
- Analytical Methods Committee (1992), Analyst 117, pg.97. "Proficiency Testing of Analytical Laboratories - Organisation and statistical assessment"
- AOAC & ISO & IUPAC (1992). "The International Harmonised Protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories", ISO/REMCO N.263, Geneva
- ASTM D 3856 (1986). "Standard Guide for Good Laboratory Practices in laboratories engaged in sampling and analysis of water", American Society for Testing and Materials
- BIPM & CEI & ISO & OIML (1993). "International Vocabulary of basic and general terms in Metrology", VIM, International Organization for Standardization, Geneva
- BIPM & CEI & IFCC & ISO & IUPAC & IUPAP & OIML (1993). "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement", International Organization for Standardization, Geneva
- BCR (1994). "Reference Materials - Catalogue", Community Bureau of Reference, DG XII, Commission of the European Communities, Brussels
- B. Griepink (1990), Fresenius J Anal Chem 337, pg.812. "Certified Reference Materials (CRM's) for the quality of measurement"
- B. Broderick, W. Cofino, R. Cornelis, H. Heydorn, W. Horwitz, D. Hunt, R. Hutton, H. Kingston, H. Muntau, R. Baudo, D. Rossi, J. van Raaphorst, T. Lub, P. Schramel, F. Smyth, D. Wells, A. Kelly (1991), Mikrochim Acta II, pg.523. "A Journey through Quality Control"
- B. King (1993), Analyst 118, pg. 587. "Development of an International Chemical Measurement System - Plenary Lecture"
- D. Wells, W. Cofino, Ph. Quevauviller, B. Griepink (1993), Mar. Poll. Bull. 26, pg 368. "Quality Assurance of Information in Marine Environmental Monitoring: a holistic approach"

- E. Maier, Ph. Quevauviller, B. Griepink (1993), *Analytica Chimica Acta* 283, pg.590. "Interlaboratory studies as a tool for many purposes: proficiency testing, learning exercises, quality control and certification of matrix materials"
- E. Mullins (1994), *Analyst* 119, pg.369. "Introduction to Control Charts in the Analytical Laboratory - A Tutorial Review"
- F. Garfield (1984). "Quality Assurance principles for analytical laboratories", Association of the Official Analytical Chemists, Arlington
- Guia ISO/CEI 25 (1990). "General requirements for the competence of calibration and testing laboratories", International Organization for Standardization, Geneva
- Guia ISO/CEI 30 (1981). "Terms and definitions used in connection with reference materials", International Organization for Standardization, Geneva
- Guia ISO/CEI 31 (1981). "Contents of certificates of reference materials", International Organization for Standardization, Geneva
- Guia ISO/CEI 33 (1989). "Uses of certified reference materials", International Organization for Standardization, Geneva
- Guia ISO/CEI 35 (1989). "Certification of reference materials - General and statistical principles", International Organization for Standardization, Geneva
- Guia ISO/CEI 43 (1984). "Development and operation of laboratory proficiency testing", International Organization for Standardization, Geneva
- H. Marchandise (1985). "New Reference Materials. Improvement of methods of measurement", EUR 9921 EN, Commission of the European Communities, Brussels
- H. Marchandise (1993), *Fresenius J Anal Chem* 345, pg.82. "Quality and accuracy in analytical chemistry"
- ISO 3534-1 (1993). "Statistics - Vocabulary and symbols. Part 1: Probability and general statistical terms", International Organization for Standardization, Geneva
- ISO 3534-2 (1993). "Statistics - Vocabulary and symbols. Part 2: Statistical Quality Control", International Organization for Standardization, Geneva
- ISO 5725 (1986). "Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests", International Organization for Standardization, Geneva
- ISO/DIS 5725-3 (1990). "Trueness (accuracy and precision) of test methods and results. Part 3: Intermediate measures of precision", International Organization for Standardization, Geneva

- ISO 7870 (1993). "Control charts. General guide and introduction", International Organization for Standardization, Geneva
- ISO 7873 (1993). "Control charts for arithmetic average with warning limits", International Organization for Standardization, Geneva
- ISO 7966 (1993). "Acceptance control charts", International Organization for Standardization, Geneva
- ISO 8258 (1991). "Shewhart control charts" & Technical Corrigendum 1 (1993) , International Organization for Standardization, Geneva
- ISO 8402 (1986). "Quality - Vocabulary", International Organization for Standardization, Geneva
- J. Miller, J. Miller (1989). "Statistics for analytical chemistry", Ellis&Horwood, 2<sup>nd</sup> Ed., Chichester
- J. Taylor (1987). "Quality Assurance of Chemical Measurements", Lewis, Chelsea M.I.
- NP EN 45001 (1990). "Critérios gerais para o funcionamento de laboratórios de ensaio", CT80, Instituto Português da Qualidade, Lisboa
- NP EN 45002 (1990). " Critérios gerais para avaliação de laboratórios de ensaios", CT80, Instituto Português da Qualidade, Lisboa
- NP EN 45020 (1993). "Termos gerais e suas definições respeitantes à normalização e actividades correlacionadas", CT80, Instituto Português da Qualidade, Lisboa
- P. De Bièvre, J. Savory, A. Lamberty, G. Savory (1988), Fresenius Z Anal Chem 322, pg. 718. "Meeting the needs for reference measurements"
- R. Mesley, W. Pocklington, R. Walker (1991), Analyst 116, pg.975. "Analytical Quality Assurance - A review"
- Vijverberg, F. & Cofino, W. (1987). "Control procedures: Good laboratory practice and quality assurance", Techniques in Marine Environmental Sciences, No. 6, ICES
- WELAC & EURACHEM (1993). "Accreditation for Chemical Laboratories: Guidance on the interpretation of the EN 45000 series of standards and ISO Guide 25", WELAC Guidance Document n. 2 & EURACHEM Guidance Document n. 1, Teddington
- WELAC (1993). "WELAC Criteria for proficiency testing in accreditation", Guidance Document n. 4
- WECC (1992). "WECC International measurement audits", WECC Document 15

---

## ANEXOS

---

Os exemplos de aplicação dos conceitos deste Guia apresentados nas páginas seguintes foram cedidos por alguns dos participantes do grupo de trabalho.

---

### A. EXEMPLO DE APLICAÇÃO 1 DA UTILIZAÇÃO DE CARTAS DE CONTROLO

---

As cartas de controlo, são um meio extremamente importante na avaliação da qualidade dos resultados de um método analítico, quer em termos de precisão, quer em termos de exatidão. O caso que se apresenta a seguir, descreve a aplicação de uma carta de controlo (de valores individuais) tipo Shewartz, ao método IP-336, "Determinação do Teor em Enxofre em Produtos Petrolíferos, por Fluorescência de Raios X".

Neste método, utiliza-se um espectrometro de raios x de energia dispersiva. A amostra é exposta á radiação proveniente de uma fonte de raios x, a qual excita os átomos de enxofre, que por sua vez, ao regressarem ao estado fundamental, emitem uma radiação proporcional á sua concentração. Esta, por sua vez, é determinada com base numa recta de calibração.

#### 1. Determinação do valor central da carta

Uma vez que se possuía uma substância de referência com um teor de enxofre rigorosamente conhecido, e situado na gama de concentrações de interesse, este foi utilizado como valor central **(VC)**.

#### 2. Determinação dos limites de controlo.

O método IP-336 contém dados de precisão (repetibilidade) que permitem o cálculo do desvio padrão **(DP)**. Assim, e com base neste, determinaram-se os limites de controlo da seguinte forma:

Linha de acção superior **(LAcS)**:  $VC + 3(DP)$

Linha de aviso superior **(LAvS)**:  $VC + 2(DP)$       **VC = 3.49%**

Linha de Aviso Inferior **(LAvI)**:  $VC - 2(DP)$       **DP = 0.03%**

Linha de Acção Inferior **(LAcI)**:  $VC - 3(DP)$

### 3. Procedimento de Rotina.

Periodicamente, o analista efectua uma determinação com a substância de referência, anotando o valor obtido numa folha de registo, e ilustrando o ponto correspondente na carta de controlo. Serão investigadas as causas de eventuais anomalias, sempre que se verificarem as seguintes situações:

- a) existir um ponto fora das linhas de acção;
- b) existirem 2 pontos sucessivos fora das linhas de aviso;
- c) existirem 4 pontos sucessivos do mesmo lado da linha central.

Deve referir-se que o facto de se verificar qualquer uma das situações a), b), ou c) não significa que na realidade exista uma anomalia no sistema. Contudo, a probabilidade de que isso seja verdade é bastante grande. Com efeito, a probabilidade de um ponto cair fora de uma das linhas de acção devido a causas aleatórias é de cerca de 0.3%, sendo de, aproximadamente 5%, relativamente às linhas de aviso. Por outro lado, a probabilidade de se obterem 4 pontos consecutivos do mesmo lado da linha central, devido a causas aleatórias, é de cerca de 6%. Logo, sempre que se verifique alguma destas situações, deveremos confirmar se tal ocorrência foi devido ao acaso, ou reflecte a existência de erros no processo (que é o mais provável).

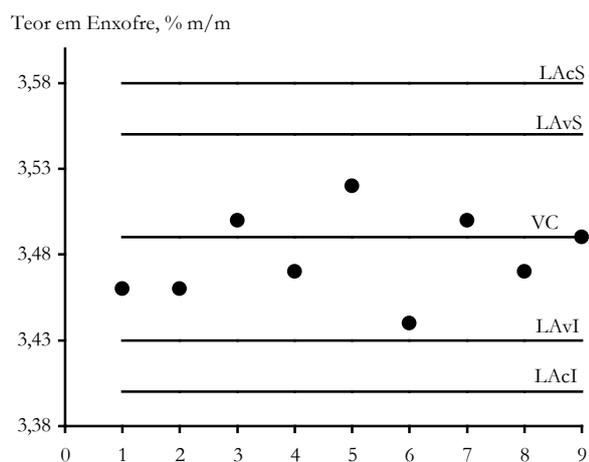
Periódicamente, à medida que se vão acumulando pontos, dever-se-á ajustar os limites de controlo. Assim, por exemplo, de 20 em 20 pontos, poder-se-á efectuar uma nova estimativa do D.P. (com base nos últimos 20 valores), e verificar se este difere estatisticamente (por exemplo, fazendo um teste-F das variâncias correspondentes) do anterior. Se não diferir, é lícito recalcular um novo D.P. utilizando, não apenas as últimas 20 determinações, mas sim todos os valores acumulados até aí, e estabelecer os novos limites.

Na Figura seguinte, ilustra-se a carta de controlo do método IP-336, na sua fase inicial.

**LEITURAS**

Nota: Substância de Referência - 19/11/03

Nº Ordem	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% Enxofre	3,46	3,46	3,50	3,47	3,52	3,44	3,50	3,47	3,49



**FIGURA A1**

Carta de Controle: Método IP-336

## B. EXEMPLO DE APLICAÇÃO 2 DA UTILIZAÇÃO DE CARTAS DE CONTROLO

### Método de Ensaio

Número de Basicidade (N.B.) em Óleos Lubrificantes: ASTM D 2896

O laboratório Galp da Petrogal dispõe de dois titulares para a realização deste método de ensaio e de dois Operadores para o realizar em rotina.

A Carta de Controlo que se apresenta em anexo envolveu resultados obtidos pelos dois Operadores com dois equipamentos.

Uma vez que não se dispõe de Padrões e Materiais de Referência Certificados, o Laboratório optou por preparar um Lubrificante para o qual definiu um conjunto de ensaios que lhe permitam controlar a sua estabilidade para além dos limites de validade praticados na Empresa. Este Lubrificante foi utilizado como Material de Referência Interno para a construção da Carta de Controlo e para verificações posteriores.

Como limites de controlo (LCS e LCI) considerou-se, como perfeitamente aceitável para o fim a que se destina, o intervalo  $\bar{x} \pm 3\sigma$ , onde  $\bar{x}$  representa a média dos resultados encontrados e  $\sigma$  o desvio padrão.

Antes de se construir uma carta de controlo temos que definir rigorosamente o fim a que se destina. Neste caso pretendemos saber em intervalos de tempo regulares se os Operadores e os equipamentos se encontram a operar nas condições indicadas pelo próprio método. Estas verificações são registadas em ficha própria.

Se um ponto sair fora dos limites encontrados o processo será revisto. Logo que se encontre a causa desse desvio serão feitas as acções correctivas necessárias e o material de referência será novamente analisado. Nenhuma amostra será analisada sem a garantia de que todo o processo esteja controlado.

Logo que se disponha de mais 20 resultados será construída nova carta de controlo e definidos novos limites. Estes novos limites irão ser analisados em relação aos anteriores. Esta será, em princípio, a nova carta a utilizar.

Esta carta de controlo é também utilizada para qualificação de Operadores. Sempre que um novo operador receber a formação necessária para poder praticar este método de ensaio, só será qualificado para o praticar em rotina se os resultados encontrados para o material de referência estiverem dentro da repetibilidade do método de ensaio e o valor médio dentro dos limites de controlo.

É evidente que a metodologia que se utilizou para este método de ensaio e para o fim a que se destina não seja válida para outro método de ensaio com outros fins.

As cartas de controlo devem ser construídas em função do objectivo e do método de ensaio.

PETROGAL S.A.  
Laboratório Galp  
*Nuno Soares Franco*  
Junho de 1994

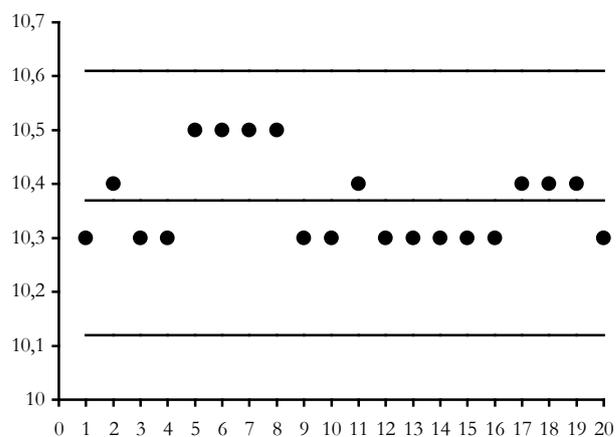
**LEITURAS**

Material de Referência: MR1

Equipamento: INS00999/INS00017

Nº.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NB	10,3	10,4	10,3	10,3	10,5	10,5	10,5	10,5	10,3	10,3
Nº.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
NB	10,4	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,4	10,4	10,4	10,3

Média (x):	10,37 mgKOH/g
Desvio Padrão:	0,08 mgKOH/g
Desvio Padrão Médio:	0,02 mgKOH/g
Limite Controle Superior:	10,61 mgKOH/g
Limite Controle Inferior:	10,12 mgKOH/g



Elaborado por:

Visto por:

**FIGURA A2**

Carta de Controle: Método ASTM D 2896

### C. EXEMPLO DE APLICAÇÃO DE VALIDAÇÃO DE RESULTADOS

#### **Método automatizado (FIA) para determinação de Nitratos em águas naturais**

Os sistemas de validação de resultados, à semelhança dos sistemas da Qualidade onde se integram, devem ser concebidos e desenvolvidos em função das necessidades que os criaram, e dos objectivos em vista.

Assim, um laboratório de investigação e prestação de serviços ao público tem características diferentes de um laboratório de controlo da produção de uma empresa industrial. Normalmente o primeiro tem que analisar amostras com matrizes mais variadas, e sobretudo desconhecidas, pelo que é mais frequente o recurso ao método de adição de padrão, e a ensaios de recuperação com amostras fortificadas. O segundo, por seu lado, tem geralmente maior facilidade em preparar e usar materiais de referência internos com matrizes semelhantes às das amostras que costuma analisar.

Paralelamente, e sempre que possível, irão recorrer à utilização de Materiais de Referência Certificados, de modo a controlar a exactidão dos resultados, e à participação em ensaios interlaboratoriais.

O exemplo a seguir apresentado foi retirado de um **laboratório de análise de águas**, com solicitações variadas, envolvendo principalmente a realização de estudos de monitorização e investigação de águas doces e estuarinas, e a realização de análises por solicitações externas.

Reproduz-se aqui o sistema de validação de **determinações de nitrato** por espectrofotometria de absorção molecular (redução do nitrato a nitrito com uma coluna de cádmio e doseamento deste pela reacção de Griess), com recurso a uma técnica automatizada ("**Flow Injection Analysis**").

A primeira fase deste projecto foi a selecção do método de análise a usar, tendo-se consultado quer a bibliografia existente, quer a experiência de outros colegas. Conjuntamente delinearão-se estratégias quanto ao equipamento a usar (incluindo sistemas de apoio, como sejam balanças, água laboratorial e consumíveis), também em função das características de trabalho previstas (média baixa, com fortes picos sazonais).

Finalmente, foram facultados estágios de aprendizagem em laboratórios estrangeiros, a fim de permitir usar todas as potencialidades do método, e assim rentabilizar o investimento feito.

Convém salientar que todo este trabalho não foi feito isolado, mas conjuntamente para uma série de determinações e justificado pela execução de projectos de investigação aos quais era necessário.

Dado tratar-se de um método interno houve grande cuidado nos respectivos **estudos iniciais de validação**, que incluíram:

- a preparação de um programa de processamento de sinais (fiagrama) e tratamento estatístico dos resultados;
- o estudo teórico dos fundamentos químicos do método, e sua confirmação experimental;
- a optimização de condições operatórias (tendo em vista o binómio sensibilidade / rapidez de análise);
- a definição de gamas de linearidade e trabalho;
- o estudo dos principais interferentes, e suas concentrações de influência através de ensaios de recuperação; paralelamente, identificaram-se as potenciais fontes de erro no método, nomeadamente a influência da salinidade da amostra;
- o cálculo dos limites de detecção e quantificação (que foram periodicamente actualizados, dado dependerem dos brancos, e portanto dos níveis de contaminação, e estes poderem variar ao longo dos dias);
- o estudo da sensibilidade típica (dada pelo declive das rectas de calibração);
- o estudo da repetibilidade e precisão intermédia típicas, com padrões de controlo e amostras reais;
- a avaliação final da exactidão com MRC e ensaios interlaboratoriais de certificação (BCR).
- Este trabalho resultou na obtenção de um método exacto e preciso, rápido (cerca de 50 amostras/hora), sensível (limite de detecção  $\approx 5 \mu\text{g/L N-NO}_3$ ), requerendo volumes mínimos de reagentes e amostras (aprox. 2 mL / amostra), e com um mínimo de intervenção humana.

Após o método ter sido testado e aprovado, estabeleceram-se as seguintes regras e acções de **Controlo da Qualidade** dos resultados.

1. como regras de **boa prática**, e dado usar-se um método automatizado, cada amostra (e padrão) era normalmente analisado em triplicado, traçando-se a recta diariamente com um mínimo de 5 padrões, dos quais 2 eram repetidos no final da série de análises. Um branco era introduzido no início, meio e final da série, aleatoriamente, para controlar o nível de contaminações. A análise de algumas amostras era repetida regularmente ao longo da série (duplicados), ou pontualmente

(caso houvesse garantias de conservação) em dias diferentes. O bom estado reductor da coluna era testado com padrões de nitrito em cada série, para ver a resposta gerada. Ao iniciar-se a análise de matrizes novas era empregue o método de adição de padrão em paralelo com a recta de calibração para confrontação de resultados. Finalmente estabeleceram-se regras quanto a aspectos complementares, como lavagem e descontaminação do material, manutenção e calibração do equipamento, limpeza, segurança, etc.

2. os **programas** desenvolvidos para o tratamento de dados e análise estatística dos resultados permitiam por um lado tratar o 'fiagrama' (identificação de picos, definição de linhas de base, e quantificação do sinal, i.e., cálculo do valor médio dos triplicados e seu desvio-padrão), e por outro efectuar a interpolação de valores pelo método da regressão linear de mínimos quadráticos. Deste modo, eram calculados os parâmetros da regressão e respectivas incertezas, o coeficiente de correlação e desvios residuais, e efectuado o traçado gráfico dos padrões e recta usada - para cada resultado era calculada a respectiva incerteza associada à interpolação estatística. Este conjunto de informações permitia uma visão crítica sobre a provável qualidade do trabalho, facilitando a tomada de decisões, com base em critérios de aceitação/rejeição.
3. foi traçada uma carta de controlo da sensibilidade, usando os declives das rectas de calibração, de modo a controlar-se a deriva das **condições operatórias** ligadas ao equipamento, condições ambientais, reagentes, padrões e coluna reductora (figura 1). A ordenada na origem era analisada quanto à sua significância, por comparação com a respectiva incerteza. Dado usar-se um MRC em quase todas as séries, o controlo da precisão dos resultados foi substituído pelo controlo assíduo da exactidão.
4. a fim de controlar a **exactidão** dos resultados, recorria-se regularmente à análise de MRC do BCR, sendo usada uma carta de aceitação (figura 2) baseada no critério do erro normalizado. Este critério permitia representar na mesma carta análises de MRC diferentes, com incertezas diferentes, dispensando o uso de uma carta por cada MRC usado. Face ao uso que se fazia dos resultados, e após acordo com os clientes, estabeleceu-se como aceitável desvios de 10% e 5% nas gamas baixa e alta, respectivamente.
5. finalmente era feito um **juízo crítico** sobre os valores obtidos, nomeadamente se faziam sentido face às restantes análises e ao tipo de amostra em causa.

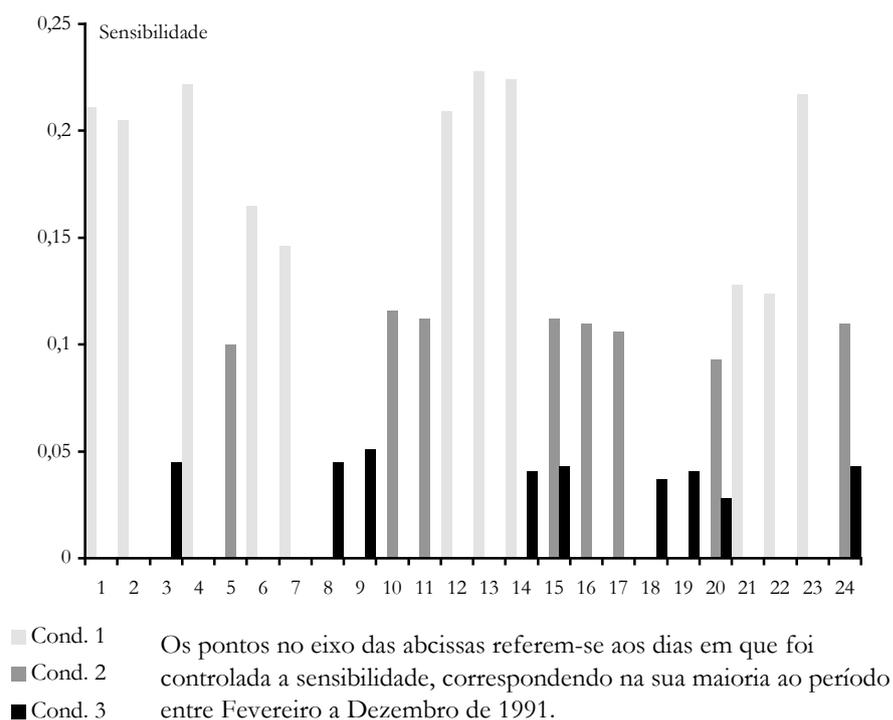
#### Nota Explicativa das Figuras

**Figura 1**

na carta de sensibilidade estão representados três conjuntos de pontos, correspondentes a gama alta, gama baixa e uma opção com diferente volume de amostra injectado. Não foram retirados desta carta os pontos anómalos (6, 7, 21 e 22), que sobressaiem claramente, ilustrando assim a utilidade na detecção de situações anormais. A causa identificada foi a deterioração dos reagentes usados.

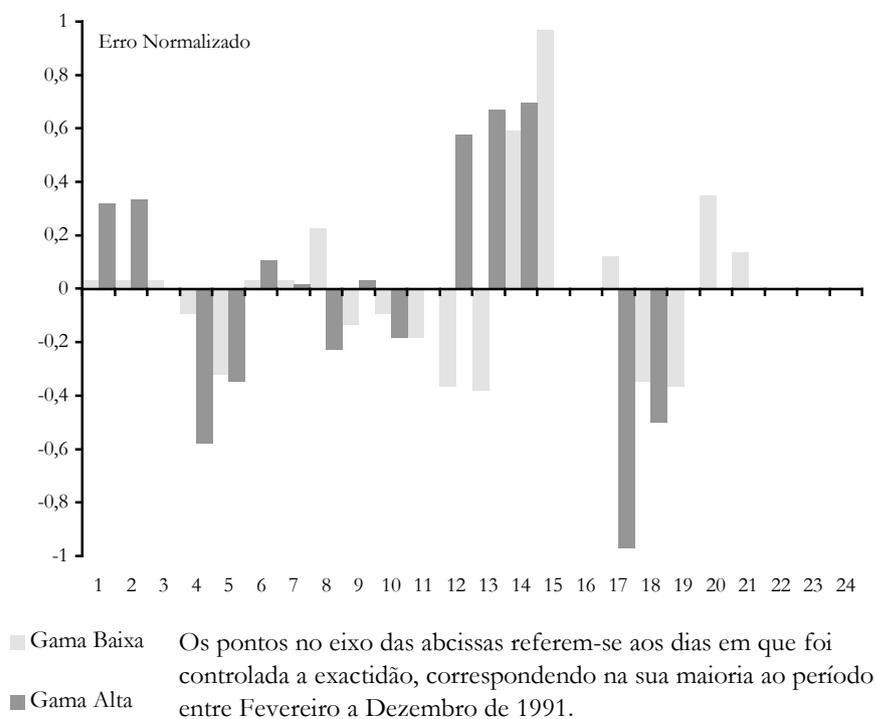
**Figura 2**

na carta de exactidão estão representados os controlos efectuados com MRC do BCR (gama alta e baixa), obtidos aquando da participação nos ensaios de certificação. Refira-se que por vezes no mesmo dia eram realizadas duas séries de análise, em gama baixa e em gama alta, pelo que há duas barras correspondentes a esses dias. Segundo o critério de aceitação dos desvios de exactidão, não se verificaram situações de rejeição (refira-se que em termos absolutos os critérios estabelecidos correspondem a cerca de 25 e 50 µg/L de N-NO<sub>3</sub>), e na grande maioria das vezes os resultados obtidos se encontravam dentro da incerteza do valor certificado.



**FIGURA A3**

Controlo da Sensibilidade



**FIGURA A4**

Controlo da Exactidão com MCR (BCR)

## Últimos guias publicados

- 1** CALIBRAÇÃO DE MATERIAL VOLUMÉTRICO  
1995; ISBN 972 - 96727 - 0 - 9
- 2** AUDITORIAS INTERNAS DE LABORATÓRIOS QUÍMICOS  
1995; ISBN 972 - 96727 - 1 - 7
- 3** VALIDAÇÃO DE RESULTADOS EM LABORATÓRIOS QUÍMICOS  
1996; ISBN 972 - 96727 - 2 - 5



Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

Rua Filipe Folque, 2, 6º Dto  
1050-113 LISBOA  
Telef. 21 313 98 40  
Fax 21 313 98 41  
relacre@mail.telepac.pt  
www.relacre.pt