

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA: UMA PODEROSA FERRAMENTA PARA OS LABORATÓRIOS NACIONAIS

*Akie K. Ávila¹, Leandro J. R. Pereira¹, Paulo L. S. Ferreira¹, Paulo R. G. Couto², Rafael S. Couto¹,
Thiago O. Araujo¹, Renata M. H. Borges¹*

¹ Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Divisão de Metrologia Química,
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém/Duque de Caxias/RJ, rmborges@inmetro.gov.br /
akavila@inmetro.gov.br

² Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Divisão de Metrologia
Mecânica, Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém/Duque de Caxias/RJ

Resumo:

O ensaio de proficiência é uma comparação interlaboratorial, que visa medir a qualidade dos resultados emitidos pelos laboratórios participantes, além de constituir uma poderosa ferramenta para avaliação das metodologias, propicia também um meio para fomentar a discussão aprofundada das limitações sempre presentes em qualquer método analítico, buscando a melhoria contínua dos procedimentos de ensaio.

Neste trabalho a Divisão de Metrologia Química do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial apresenta a avaliação estatística aplicada no ensaio de proficiência de cobre em solução aquosa organizado e coordenado por esta Divisão.

Palavras chave: ensaio de proficiência, homogeneidade, análise de variância

1. INTRODUÇÃO

A participação de laboratórios em ensaios de proficiência é de fundamental importância para que se verifique a consistência das atividades desenvolvidas. Os resultados obtidos constituem-se evidência da qualidade e competência, assim como uma ferramenta de melhoria de desempenho [1].

Num contexto geral, o ensaio de proficiência traz como benefícios: avaliação do desempenho do laboratório e monitoração contínua; evidência de obtenção de resultados confiáveis, identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios; possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou

preventivas; avaliação da eficiência de controles internos; determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias; padronização das atividades frente ao mercado e reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional.

Este trabalho apresenta uma análise de desempenho dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência na área de química inorgânica, a partir de estudos prévios quanto à homogeneidade e estabilidade das amostras de cobre em solução aquosa preparadas na Divisão de Metrologia Química - Dquim do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro.

2. METODOLOGIA

Foram preparadas amostras de cobre em solução aquosa e enviadas aos 7 (sete) laboratórios participantes. Neste programa participaram a Química & Metrologia - QUIMLAB, Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR, COPERSUCAR e UNIÃO, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde – INCQS/FIOCRUZ, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS e Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC/RJ.

Para a interpretação dos resultados do Ensaio de Proficiência foram adotadas as orientações constantes na ABNT ISO/IEC Guia 43-1:1999: Ensaio de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e Operação de programas de Ensaios de Proficiência [2].

O ABNT ISO/IEC Guia 43-Parte 1 faz distinção entre o uso de comparações laboratoriais para ensaios de proficiência, para a determinação do desempenho do laboratório, e para outros propósitos tais como: estabelecer a eficácia e a comparabilidade de novos métodos de ensaio ou de medição, monitorar métodos estabelecidos e determinar as características de desempenho de um método, geralmente conhecidas como processos colaborativos.

3. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

A utilização de ensaios de proficiência [3], ou de outros esquemas de controle externo, num programa de controle de qualidade constitui uma fonte de informação isenta, que permite ao laboratório garantir a eficácia do controle de qualidade implementado internamente. Simultaneamente, constitui uma referência externa de exatidão dos resultados obtidos e da possibilidade da sua comparação com os fornecidos por outros laboratórios.

São vários os parâmetros que podem ser calculados com a finalidade de avaliar a qualidade do desempenho de um laboratório. Para se verificar a homogeneidade dos resultados [4, 5] obtidos pelos laboratórios participantes, foram considerados os seguintes testes estatísticos:

Teste de Cochran

Utilizado para verificar a homogeneidade das variâncias, que consiste em calcular todas as variâncias envolvidas no experimento e dividir a maior delas pela soma de todas. O valor resultante da divisão, é então, comparado com os valores críticos de uma tabela estatística apropriada, que leva em conta o número de variâncias envolvidas e o número de graus de liberdade utilizado nos cálculos. Os valores críticos para o teste de Cochran [6] são tabelados e o critério utilizado foi: $C_{\text{calculado}} < C_{\text{tabelado}}$ (5%).

Avaliação da Homogeneidade entre médias[7]

Utilizado para comparação de médias de dois laboratórios. O estudo foi realizado calculando-se os valores de t (distribuição t de Student) através do cálculo do desvio padrão combinado entre laboratórios par a par utilizando-se a equação de distribuição de t (1) e a estimativa das variâncias das populações (2), onde y_1 e y_2 são as médias, n_1 e n_2 são os tamanhos e S_1^2 e S_2^2 são as variâncias de duas amostras.

$$t = \frac{y_1 - y_2}{S_p \times \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (1)$$

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1) \times S_1^2 + (n_2 - 1) \times S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (2)$$

z-score [8,9]

Utilizado para comparar o desvio do valor obtido em relação ao valor real com um desvio padrão estimado. Quando não disponíveis valores de referência, podem ser obtidos valores de consenso obtido entre laboratórios.

O z-score foi calculado para cada um dos resultados obtidos pelos laboratórios participantes através da equação (3):

$$z = \frac{(x - X)}{S} \quad (3)$$

onde z = z-score, x = valor obtido pelo laboratório, X = melhor estimativa do valor real e S = desvio padrão.

O valor de z corresponde ao número de desvios padrão entre o resultado do laboratório participante e o resultado médio estimado.

Quando os valores de z estão compreendidos entre 2 e 3 evidenciam que o resultado fornecido pelo laboratório é **questionável**. Para os valores de z menores que 2, o resultado é considerado **satisfatório** e para z maiores que 3, resultado **insatisfatório**.

A Tabela 1 apresenta as médias e desvios padrão dos laboratórios envolvidos no ensaio de proficiência, além das técnicas analíticas adotadas por cada laboratório participante. A partir destes dados foram realizados os testes estatísticos para se avaliar a homogeneidade dos mesmos [10].

Tabela 1 – Médias e desvios padrão dos laboratórios participantes

Laboratórios	Média (mg/kg)	Desvio padrão (mg/kg)	Técnica
11.03.1.05	100,18	0,08	AA
11.03.1.07	103,17	0,76	ICP-OES
11.03.1.01	104,33	0,58	ICP-OES
11.03.1.04	108,33	0,58	AA

11.03.1.06	113,79	0,41	ICP-OES
11.03.1.11	102,96	0,34	AA
11.03.1.09	101,10	1,50	AA

A Tabela 2 apresenta a análise do Teste de Cochran para os laboratórios participantes.

Tabela 2 – Teste de Cochran

Laboratórios	n	S _j	S _j ²
11.03.1.05	3	0,080	0,0064
11.03.1.07	3	0,764	0,5833
11.03.1.01	3	0,577	0,3333
11.03.1.04	3	0,577	0,3333
11.03.1.06	3	0,413	0,1702
11.03.1.11	3	0,344	0,1183
11.03.1.09	3	1,500	2,2500

C calculado	C tabelado
0,593	0,561

Para α igual a 0,05 a análise mostra que não há homogeneidade quanto à análise de variâncias. Observa-se que o desvio padrão apresentado pelo laboratório 11.03.1.09 está bastante discrepante quando comparado aos demais e conseqüentemente uma nova análise foi realizada excluindo-se este laboratório do conjunto de dados e a Tabela 3 apresenta o C_{calculado} para este novo conjunto de dados. Esta análise mostrou que os laboratórios envolvidos apresentaram homogeneidade quanto à análise de variâncias.

Tabela 3 – Valores de C_{calculado} e C_{tabelado} para a Tabela 2 com a exclusão do laboratório 11.03.1.09.

C calculado	C tabelado
0,378	0,561

Na análise dos dados pelo teste t pode-se observar que alguns laboratórios não apresentaram homogeneidade entre médias segundo a Tabela 4. Nesta tabela os valores em *itálicos* representam dados estatisticamente homogêneos em relação às médias. O valor t crítico (95% de confiança) utilizado foi igual a 4,303.

Tabela 4 – Homogeneidade entre médias

Laboratórios	11.03.1.05	11.03.1.07	11.03.1.01	11.03.1.04	11.03.1.06	11.03.1.11	11.03.1.09
11.03.1.05	0,000	-6,729	-12,332	-24,217	-56,099	-13,617	-1,057
11.03.1.07	-6,729	0,000	-2,111	-9,347	-21,206	<i>0,427</i>	<i>2,127</i>
11.03.1.01	-12,332	<i>2,111</i>	0,000	-8,485	-23,095	<i>3,540</i>	<i>3,484</i>
11.03.1.04	-24,217	9,347	8,485	0,000	-13,331	13,849	7,795
11.03.1.06	-56,099	21,206	23,095	13,331	0,000	34,940	14,134
11.03.1.11	-13,617	<i>-0,427</i>	<i>-3,540</i>	-13,849	-34,940	0,000	<i>2,093</i>
11.03.1.09	<i>-1,057</i>	<i>-2,127</i>	<i>-3,484</i>	-7,795	-14,134	<i>-2,093</i>	0,000

A Tabela 4 mostra que os laboratórios 11.03.04; 11.03.05 e 11.03.06 apresentam médias não homogêneas, cabendo uma reavaliação dos dados após a exclusão destes resultados. Aplicando-se o teste t para a maior média e a menor média obteve-se o valor de t = 3,484, menor que o valor tabelado.

A Figura 1 apresenta os dados obtidos com o cálculo do z-score para cada laboratório envolvido no ensaio de proficiência. O resultados mostram que apenas um laboratório teve um Desempenho Questionável e todos os demais Desempenho Satisfatório.

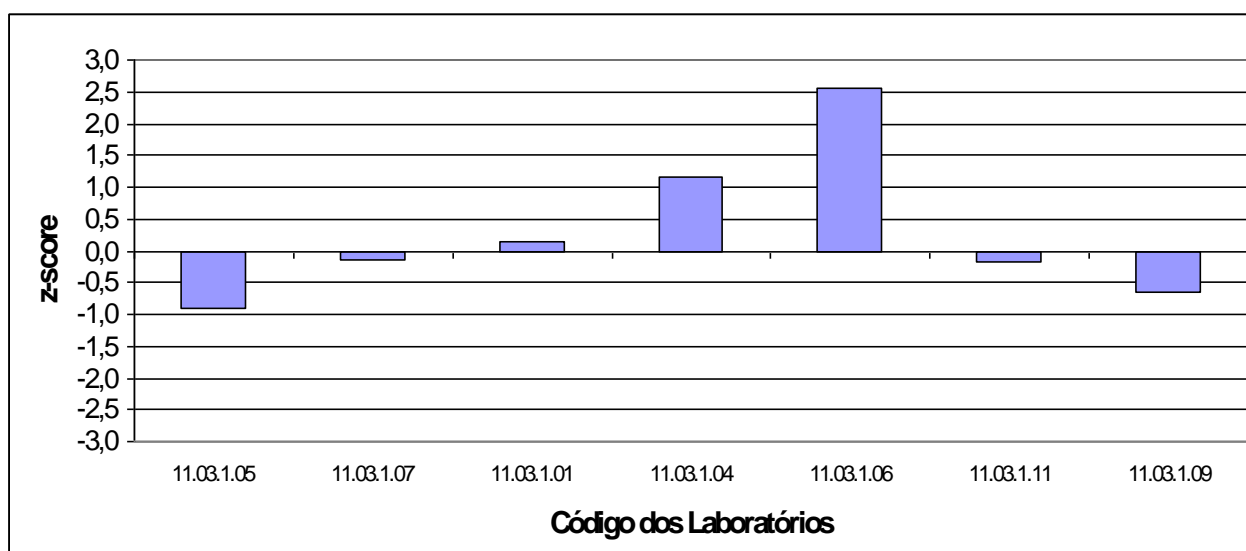


Figura 1 – Avaliação dos laboratórios participantes

A Tabela 5 apresenta uma avaliação de desvio entre a média de cada laboratório com a média obtida com os resultados de todos os participantes.

Tabela 5 - Avaliação do desvio entre a média de cada laboratório com a média de todos os participantes.

Laboratórios	Avaliação do desvio
11.03.1.05	-4,66
11.03.1.07	-1,67
11.03.1.01	-0,51
11.03.1.04	3,49
11.03.1.06	8,96
11.03.1.11	-1,88
11.03.1.09	-3,74

É importante ressaltar que os laboratórios envolvidos empregaram técnica de absorção atômica com chama ou de emissão com plasma. As soluções amostras enviadas não requeriam nenhum tratamento especial para sua determinação, pressupondo que a discrepância deve ter sido ocasionada na etapa da calibração do equipamento utilizado, necessitando principalmente uma revisão da validade da curva de calibração (verificação da calibração de vidrarias volumétricas e das soluções padrão) e verificação se os ajustes iniciais para operação com a melhor sensibilidade do equipamento estavam atendidos.

4. CONCLUSÃO

Os ensaios de proficiência, além de constituírem uma poderosa ferramenta para avaliação da exatidão das metodologias propiciam também como um meio para fomentar a discussão aprofundada das limitações sempre presentes em qualquer método analítico, buscando a melhoria contínua dos procedimentos de ensaio.

Quanto à homogeneidade das variâncias, o teste de Cochran indica uma dispersão dos dados, tendo sido encontrado o valor de 0,593, maior que o valor tabelado que é igual a 0,561 para 95%. Quando se exclui o resultado do laboratório de maior desvio padrão, a análise de variâncias mostrou que os dados tornam-se estatisticamente homogêneos.

O estudo inicial da distribuição t de *Student* mostrou que não há homogeneidade entre as médias apresentadas pelos laboratórios envolvidos. Após a exclusão de 3 laboratórios uma nova avaliação da homogeneidade entre as médias mostrou-se positiva.

Quando submetidos à análise de z-score apenas um laboratório apresentou resultado questionável.

A Divisão de Metrologia Química espera que com a periodicidade dos trabalhos que envolvam ensaios de proficiência, possa disseminar a cultura metrológica e a importância das informações detalhadas nos respectivos formulários de análise.

REFERÊNCIAS

- [1] ASTM Guide E1301-96, "Standard guide for the development and operating of laboratory proficiency testing programs", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa, 1996.
- [2] ABNT ISO/IEC Guia 43-1:1999: Ensaio de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e Operação de programas de Ensaio de Proficiência.
- [3] Eurachem Netherland, working group on "Interlaboratory Studies", "Statistics and Assessment of Interlaboratory Studies", 1996.
- [4] ISO Guide 35 (Draft), "Certification of reference materials – General and statistical principles", 2003.
- [5] Meier, PC e Zund, RE., Statistical Methods in Analytical Chemistry, 2nd edition, John Wiley e Sons Inc., 2000.
- [6] Massart, DL., Vandeginste, BGM., Buydens, LMC., De Jong, S., Lewi, PJ. E Smeyers-Verbeke, J., Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, Elsevier, 1997.
- [7] Miller, JC e Miller, JN., Statistics for Analytical Chemistry, 3rd edition, Ellis Horwood PTR-Prentice Hall, 1994.
- [8] Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos DOQ-CGCRE-008, Revisão 01 – março/2003, Inmetro, documento orientativo.
- [9] Statistical Methods for use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons, Draft International Standard ISO/DIS 13528, 2002.
- [10] Van der Veen, A M. H., Lisinger, T. e Pauwelas, J., "Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study", Accred Qual Assur 6:26-30, 2001.

Doutor, Akie K. Ávila, akavila@inmetro.gov.br; Licenciado em Química, Leandro J. R. Pereira, ljpereira@inmetro.gov.br; Engenheiro Mecânico, Paulo L. S. Ferreira, plferreira@inmetro.gov.br; Químico, Paulo R. G. Couto, prcouth@inmetro.gov.br; Graduando em Química, Rafael S. Couto, rircouth@yahoo.com.br; Bacharel em Química, Thiago O. Araujo, toaraujo@inmetro.gov.br; Mestre, Renata M. H. Borges, rmborges@inmetro.gov.br;

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Divisão de Metrologia Química, Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém/Duque de Caxias/RJ/Brasil, fone/fax: (21) 2679-9069