CARTA DE CONTROLE DE PRECISÃO

Odair Katsutomo Augusto[(1)]
Químico pela Universidade Ibiapuera e Especialização em Engenharia do Saneamento Básico pela Faculdade de Saúde Pública da USP. Aperfeiçoamento em tópicos de estatística pelo Instituto de Matemática e Estatística da USP. Trabalha na Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, onde atuou como analista, químico, supervisor de laboratório e atualmente exerce atividades relacionadas a gestão da qualidade.

Endereço[(1)]: Rua Conselheiro Saraiva, nº 519 – Santana – São Paulo – SP – CEP: 02037-021 – Brasil – Tel: +55 (11) 2971-4209 – email: odairkaugusto@sabesp.com.br

RESUMO
Os controles de qualidade em laboratórios de ensaios físicos, químicos e biológicos utilizam-se diversas ferramentas para avaliação de consistência de resultados de ensaios e para verificação de precisão utilizam-se ensaios em duplicata. Outra ferramenta importante é a carta de controle, utilizado para monitorar o processo. Este trabalho tem como objetivo associar os dois conceitos para controle do processo, com diferentes concentrações do analito. Foram utilizados dados históricos de ensaios em duplicata e a fórmula empírica de HORWITS, modificado por THOMPSON, para obtenção dos limites de aceitabilidade. Para interpretação carta de controle utilizou-se o critério recomendado pelo Standard Methods, e verificou-se que é possível utilizar esta ferramenta para avaliação de ensaios em duplicata.

PALAVRAS-CHAVE: Carta de controle, precisão, duplicata

1 - INTRODUÇÃO

A garantia de qualidade e verificação de consistência de resultados de ensaios e calibração se dá através da avaliação das ferramentas de controle de qualidade, com auxílio de técnicas estatísticas para análise crítica dos mesmos. Uma das ferramentas utilizadas é o ensaio em duplicata sob condições de repetitividade. Toda medição aleatório quando executado diversas vezes, produz resultados diferentes, portanto, o analista tem que avaliar se a diferença entre os valores da duplicata analisada é significante. O limite de aceitação é baseado no desvio padrão da concentração do analito.

Outra avaliação da precisão é através da carta de controle, que consiste em resultados plotados em um gráfico com uma linha média, os limites de alerta e controle colocados acima e abaixo da linha média, os quais representam a situação do processo. Existem dois tipos de carta de controle comumente utilizados em laboratórios: exatidão e precisão. Essas cartas são ferramentas essenciais para controle de qualidade, pois podem revelar tendências de imprecisão ou anomalias que devem ser investigadas e suas causas eliminadas. Um inconveniente para a rotina de laboratório é que em diferentes faixas de concentrações possuem diferentes variabilidades, portanto vários gráficos de precisão seriam necessários para um mesmo ensaio.

O objetivo deste trabalho é obter um gráfico de controle de precisão para o mesmo ensaio, utilizando os resultados de duplicata, para diferentes concentrações do analito.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Construção da carta
A carta de precisão é construída a partir do valor normalizado (VN) entre diferença da duplicata (DD) e o limite da duplicata (LD) calculada através da equação da variabilidade do ensaio. Para obtenção da equação, utilizam-se os dados históricos, dividindo-se em faixas de concentração e calcula-se a média e o desvio padrão das faixas escolhidas. Com o desvio padrão de cada faixa calculam-se os limites de repetitividade.

A carta inclui níveis de faixa ideal de trabalho, alerta, de controle superior e inferior. Para faixa ideal de trabalho ± 0.33, limites de alerta ± 0.67 e para controle ± 1.

Cálculos:

Para diferença das duplicatas:

$$DD = (X_1 - X_2)$$

Onde: X_1 = Resultado do primeiro ensaio
X_2 = Resultado do segundo ensaio

O limite da duplicata foi calculado através da equação da reta, obtida da média da duplicata em diferentes faixas em função do limite de repetitividade (*r*) nas faixas correspondentes, dos dados históricos.

$$r = t_{(n-1)}.\sqrt{2}.S$$

Onde;

S = desvio-padrão das diferenças das duplicatas;
t = coeficiente de Student com probabilidade de abrangência de 95,45% e (n-1) grau de liberdade;
n = número de duplicatas.

$$VN = \frac{DD}{LD}$$

O limite da duplicata da fórmula empírica de HORWITS, modificado por Thompson, foi calculado pelas seguintes equações:

$$\sigma = 0{,}22.C \text{ se } C < 1{,}2.10^{-7};$$
$$\sigma = 0{,}02.C^{0{,}8495} \text{ se } 1{,}2.10\text{-}7 \leq C \leq 0{,}13$$
$$\sigma = 0{,}01.C^{0{,}5} \text{ se } C > 0{,}138$$

Onde:

C = Concentração expressa em frações decimais;
σ = Limites de aceitabilidade das duplicatas

2.2 – Avaliações da carta controle

a) Se o limite de alerta (LA) tem um nível de confiança de 95%, 1 ponto fora de 20 pontos, na média, excederia aquele limite, ao passo que só 1 ponto de 100 excederia o limite de controle. Baseadas nestes parâmetros estatísticos, são avaliados as seguintes situações (ilustrados no gráfico 1):

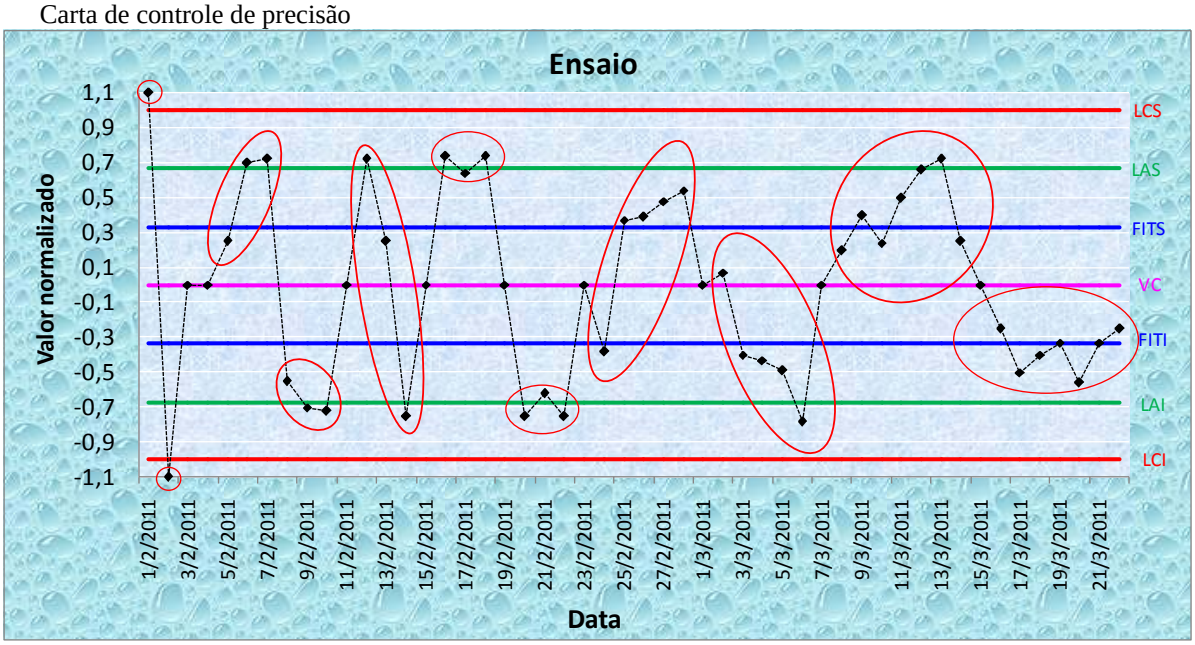
Limite de controle – se uma medida exceder o limite de controle, repetir o ensaio imediatamente. Se a repetição estiver dentro do limite de controle, continue o ensaio, se exceder o LC, parar o ensaio e corrigir o problema.

Limite de alerta – Se 2 de 3 pontos sucessivos excederem o LA, ensaiar outra amostra. Se o ponto seguinte estiver dentro do LA, continuar o ensaio, se o próximo ponto exceder o LA, avaliar a tendência e corrigir o problema.

Faixa ideal de trabalho – Se 4 de 5 pontos sucessivos excederem 1s, ou estão em ordem ascendente ou descendente, ensaiar outra amostra. Se o próximo ponto é menor que 1s ou mudar a tendência, continue o ensaio, caso contrário, parar o ensaio e corrigir o problema.

Tendência – se sete pontos sucessivos estão do mesmo lado do valor central, parar o ensaio e corrigir o problema.
As considerações para tendência se aplicam quando a condição é acima ou abaixo do limite central, mas não dos dois lados, isto é, 4 ou 5 valores devem exceder +1s ou -1s.

Carta de controle de precisão



Legendas:

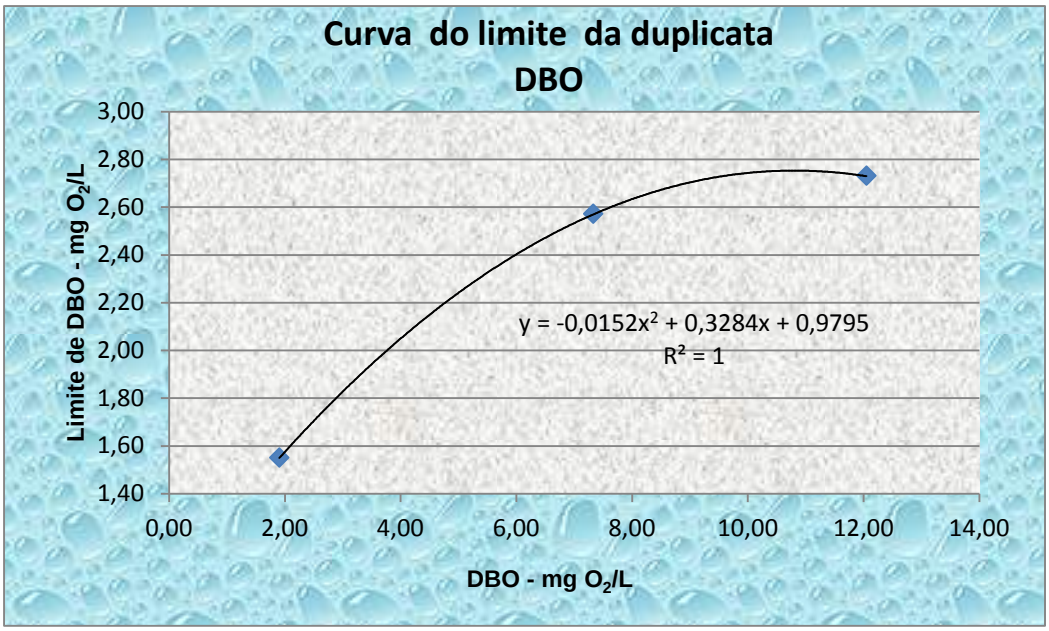
LCS – Limite de controle superior
LAS – Limite de alerta superior
FITS – Faixa ideal de trabalho superior
VC – Valor central
FITI – Faixa ideal de trabalho inferior
LAI – Limite de alerta inferior
LCI – Limite de controle inferior

b) Outra importante função da carta controle é a avaliação da melhoria na precisão do método. Nas cartas de exatidão e precisão, se as medidas nunca ou raramente excederem o LA, recalcule o LA e LC, usando de 10 a 20 últimos resultados. Tendências na precisão podem ser detectadas com antecedência se a média dos 10 a 20 pontos são mantidos. Tendência indica erro sistemático, erros aleatórios são revelados quando medidas aleatórias excederem limite de controle ou alerta.

3 - RESULTADOS

3.1 - Curva do limite de ensaio de DBO utilizando os dados históricos, foram obtidos as seguintes médias e limites:

Média	Limite
1,91	1,55
7,33	2,57
12,05	2,73



3.2 - Para a curva do limite de ensaio utilizando equação Horwitz, modificados por Thompson.

Concentração (mg/L)	C (decimais)	Limite (mg/L)
1000	0,001	57
100	0,0001	8
10	0,00001	1
1	0,000001	0,160

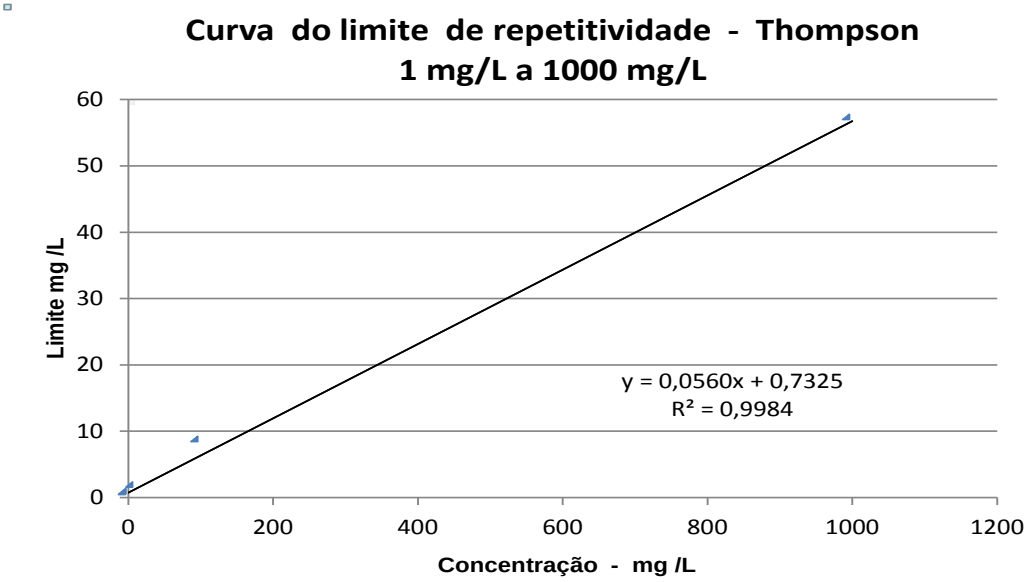
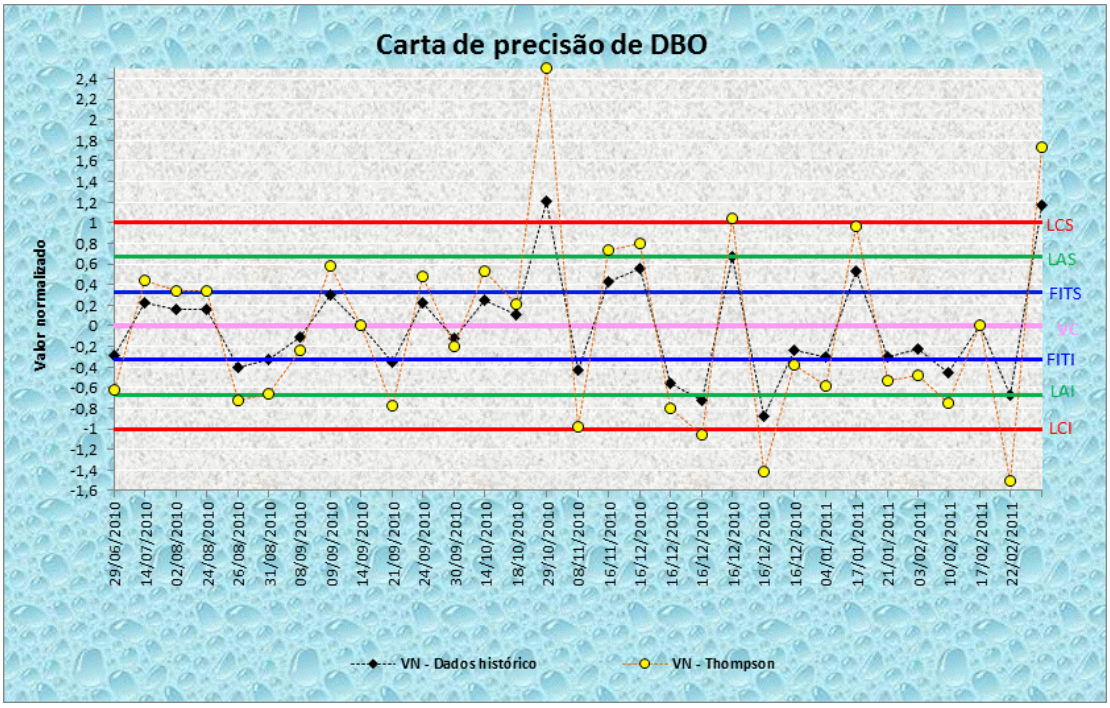


Tabela de resultados de duplicatas

Data	Nº da amostra	Resultado X_1	Resultado X_2	Média entre X_1 e X_2	Diferença entre X_1 e X_2	Limites pelo dados histórico	VN - Dados histórico	Limites pelo Thompson	VN - Thompson
29/6/2010	5657	3,9	4,5	4,2	-0,6	1,87	-0,32	0,968	-0,62
14/7/2010	6027	11,5	10,9	11,2	0,6	2,88	0,21	1,360	0,44
2/8/2010	6665	3,1	2,8	2,95	0,3	1,68	0,18	0,898	0,33
24/8/2010	7256	3,1	2,8	2,95	0,3	1,68	0,18	0,898	0,33
26/8/2010	5684	1,4	2	1,7	-0,6	1,50	-0,40	0,828	-0,72
31/8/2010	7310	2,8	3,4	3,1	-0,6	1,71	-0,35	0,906	-0,66
8/9/2010	7577	9	9,3	9,15	-0,3	2,58	-0,12	1,245	-0,24
9/9/2010	7470	2,5	2	2,25	0,5	1,58	0,32	0,859	0,58
14/9/2010	7632	3,1	3,1	3,1	0	1,71	0,00	0,906	0,00
21/9/2010	7882	4,8	5,6	5,2	-0,8	2,01	-0,40	1,024	-0,78
24/9/2010	14138	5,6	5,1	5,35	0,5	2,03	0,25	1,032	0,48
30/9/2010	8086	14,3	14,6	14,45	-0,3	3,35	-0,09	1,542	-0,19
14/10/2010	8344	3,9	3,4	3,65	0,5	1,79	0,28	0,937	0,53
18/10/2010	11746	3,6	3,4	3,5	0,2	1,76	0,11	0,929	0,22
29/10/2010	8685	4,5	2,2	3,35	2,3	1,74	1,32	0,920	2,50
8/11/2010	12903	6,5	7,6	7,05	-1,1	2,28	-0,48	1,127	-0,98
16/11/2010	9021	1,7	1,1	1,4	0,6	1,46	0,41	0,811	0,74
16/12/2010	13523	0,6	0	0,3	0,6	1,30	0,46	0,749	0,80
16/12/2010	39764	0	0,6	0,3	-0,6	1,30	-0,46	0,749	-0,80
16/12/2010	39765	0	0,8	0,4	-0,8	1,31	-0,61	0,755	-1,06
16/12/2010	13436	1,1	0,3	0,7	0,8	1,36	0,59	0,772	1,04
16/12/2010	13437	0,3	1,4	0,85	-1,1	1,38	-0,80	0,780	-1,41
16/12/2010	17744	0,8	1,1	0,95	-0,3	1,39	-0,22	0,786	-0,38
4/1/2011	54	2	2,5	2,25	-0,5	1,58	-0,32	0,859	-0,58
17/1/2011	392	2,2	1,4	1,8	0,8	1,52	0,53	0,833	0,96
21/1/2011	1150	13,5	14,3	13,9	-0,8	3,27	-0,24	1,511	-0,53
3/2/2011	219	8,7	9,3	9	-0,6	2,56	-0,23	1,237	-0,49
10/2/2011	3005	0,8	1,4	1,1	-0,6	1,42	-0,42	0,794	-0,76
17/2/2011	1347	8,1	8,1	8,1	0	2,43	0,00	1,186	0,00
22/2/2011	2528	6,2	7,9	7,05	-1,7	2,28	-0,75	1,127	-1,51
23/2/2011	1388	17,1	14,3	15,7	2,8	3,53	0,79	1,612	1,74



4 - CONCLUSÃO:

Verifica-se através da carta controle de precisão de DBO, que é possível utilizar a ferramenta para avaliação da concordância entre os ensaios em duplicata, obtidos sob condições de repetitividade, em diversas faixas de concentrações e utilizar os critérios de avaliação da carta controle.

5 – Referências Bibliográficas

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st, p.1.8-1.11, Ed. Washington, 2005

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos: **DOQ-CGCRE-008** rev.03. Rio de Janeiro, Fev/2010.