

USO DE APROXIMAÇÕES NO CONTROLE DE QUALIDADE DE LABORATÓRIOS ANALÍTICOS DE ROTINA (1)

MARCO ANTONIO TEIXEIRA ZULLO (2, 3)

RESUMO

Apresenta-se um método para o controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina que consiste em testar os resultados de uma amostra-controle quanto às suas probabilidades de ocorrência e quanto a serem ou não aproximações dos resultados previamente obtidos para a amostra. O método é não-tendencioso, passível de automação, e pode ser aplicado a todas as análises realizadas sobre uma mesma amostra-controle, mesmo àquelas onde a média e o desvio-padrão sejam incorretamente estimados pelo uso de um número insuficiente de algarismos significativos para expressar os resultados.

Termos de indexação: controle de qualidade; laboratórios analíticos de rotina; método não-paramétrico.

1. INTRODUÇÃO

Descreveu-se um processo para o controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina que faz uso de métodos paramétricos para aceitação ou rejeição dos resultados obtidos pelo laboratório. Esse método é aplicável a amostras-controle cujas distribuições de resultados possam ser apro-

(1) Recebido para publicação em 31 de maio de 1984.

(2) Seção de Fitoquímica, Instituto Agrônomo, Caixa Postal 28, 13100 – Campinas (SP).

(3) Com bolsa de suplementação do CNPq.

ximadas pela distribuição normal e cujos desvios-padrões sejam maiores que os limites de precisão dos métodos analíticos utilizados para a obtenção dos resultados. Há, entretanto, casos em que a média e o desvio-padrão dos resultados de análise são tendenciosamente estimados, devido ao uso de um número insuficiente de algarismos significativos para expressar os resultados: isso acarreta assimetria na distribuição dos resultados e impede a utilização adequada da metodologia previamente desenvolvida (ZULLO, 1985).

Neste trabalho, é apresentado um processo que permite o controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina mesmo quando a média e o desvio-padrão dos resultados de análise de uma amostra-controle são imprecisamente, mas não inexatamente, estimados. Esse método se baseia em critérios não-tendenciosos para verificar se os resultados obtidos pelo laboratório são ou não aproximações adequadas do valor verdadeiro da amostra, é passível de automação e pode ser utilizado em conjunção com o processo paramétrico descrito (ZULLO, 1985).

2. MÉTODO

2.1. Descrição do problema

Ao avaliar um componente qualquer de uma amostra através de um método analítico, o resultado obtido não poderá ser mais preciso que a quantidade menos precisa usada para calculá-lo, e o número de algarismos significativos deverá ser tal que apenas o último seja incerto (ALEXEYEV, s.d.). Dessa maneira, na ausência de erros sistemáticos, ao serem realizadas N determinações do componente A de uma amostra, serão obtidos N resultados x_i que apresentarão média, \bar{x} , e desvio-padrão, s , como estimativas não-tendenciosas do valor verdadeiro, μ , e do desvio-padrão verdadeiro, σ

De maneira geral, ao avaliar um componente de uma amostra através de um método analítico, o erro apresentado no resultado pode ser causado por características da própria amostra ou pelo método analítico empregado, podendo o erro ser sistemático (i.e, resultados tendenciosamente desviados do valor verdadeiro) ou acidental (resultados aleatoriamente desviados do valor verdadeiro) e se apresentar como aditivo (independente do valor verdadeiro) ou proporcional ao valor verdadeiro (ALEXEYEV, s.d.; OHLWEILER, 1974).

Muitas vezes, em laboratório analítico de rotina, por uma série de razões operacionais, os resultados analíticos são expressos com número incorreto de algarismos significativos. Quando o número de algarismos significativos utilizados para expressar um resultado é menor do que o necessário

para exprimi-lo, aumenta-se o limite de precisão do método analítico empregado, passa-se a subestimar o desvio-padrão da amostra (já que agora o último algarismo significativo não é mais incerto), e se introduz uma distorção no sistema analítico, que faz com que a média dos valores obtidos tenda para um valor x_0 (que, na ausência de outros erros metodológicos, é a melhor estimativa individual de μ), e o desvio-padrão tenda a zero à medida que se diminua o número de algarismos significativos empregados. Neste caso, a média e o desvio-padrão são estimativas tendenciosas de μ e σ os resultados tendem a apresentar uma distribuição não-normal, e se sacrifica a exatidão do sistema analítico às custas de uma superestimação de sua precisão. Em alguns casos favoráveis, é possível, ainda que laboriosamente, estimar não-tendenciosamente os valores de μ e σ a partir de resultados expressos com um número insuficiente de algarismos significativos (SCHWARTZ, 1980).

2.2. Aproximações utilizadas

Ao se dispor de N resultados x_i de análise de um componente A de uma amostra-controle expressos com um número de algarismos significativos menor do que o necessário para exprimi-los, estes resultados se apresentam quantizados (SCHWARTZ, 1980), i.e, tomando valores discretos, no intervalo $(x_0 \pm n)$ unidades significativas (u.s.), onde x_0 e n são múltiplos inteiros da unidade significativa, e x_0 é a mediana do conjunto de resultados, entendendo-se por unidade significativa a unidade de menor grandeza com que os resultados são expressos.

Na ausência de erros sistemáticos, os resultados de análise se distribuem em torno do valor verdadeiro, porém, em virtude de serem quantizados, estes resultados se dispersam não-aleatoriamente em torno de x_0 . No caso de o erro apresentado pelo sistema analítico ser menor que a unidade significativa utilizada e aproximadamente da mesma ordem de grandeza, tanto $(x_0 - 1)$ u.s. quanto $(x_0 + 1)$ u.s. são boas aproximações de μ , uma vez que, dada a distorção introduzida, ambos são boas aproximações de x_0 . Desta maneira, à medida que se aumenta o número de repetições, \bar{x} tende a μ no intervalo $(x_0 - 0,5; x_0 + 0,5)$ u.s., e cada resultado individual x_i representativo da amostra tende a situar-se no intervalo $(\bar{x} - 1,5; \bar{x} + 1,5)$ u.s. É de notar que, neste caso, ao se dispor de um número limitado de repetições, o desvio-padrão é uma estimativa tendenciosa, já que subestimada, da dispersão dos dados, devendo-se evitar seu uso.

No caso da ocorrência de erros proporcionais ao valor verdadeiro, os resultados se mostram distribuídos no intervalo $(\mu(1 - q), \mu(1 + q))$, onde q é proporcional ao coeficiente de variação dos resultados analíticos do componente da amostra segundo o método analítico utilizado. Ao se dispor

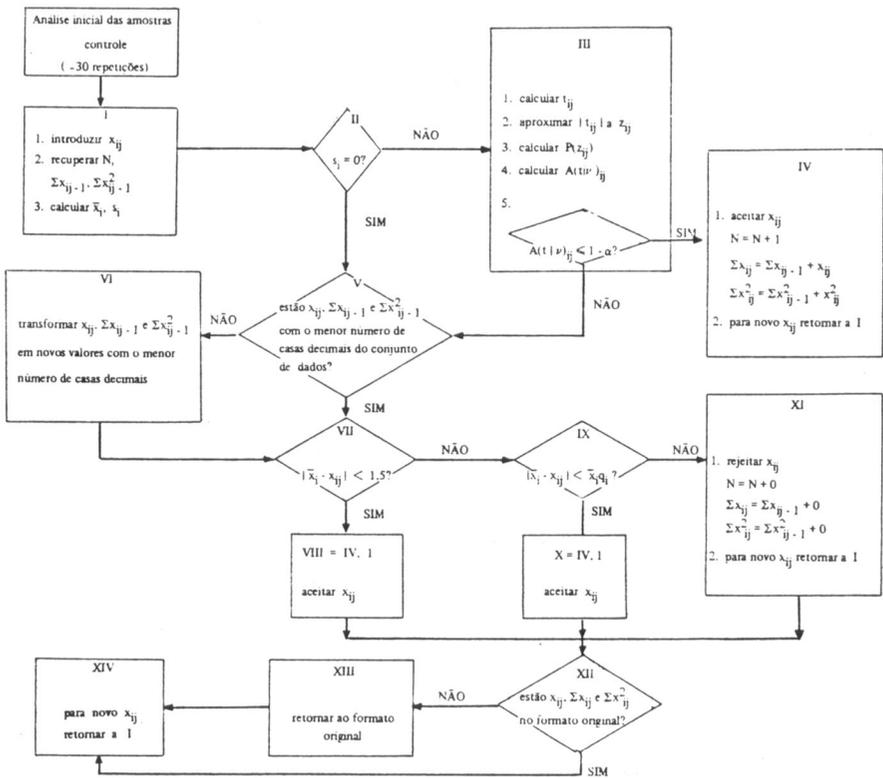


FIGURA 1 – Algoritmo para o controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina

de um número limitado de resultados para a amostra, quantizados como acima, o desvio-padrão para este conjunto de dados é uma subestimativa do desvio-padrão verdadeiro, devendo-se também evitar seu uso. Neste caso, devem-se considerar como pertencentes à amostra os resultados contidos no intervalo $(\bar{x} (1 - q), \bar{x} (1 + q))$, obtendo-se o valor de q , para o nível de significância desejado, a partir de amostras-controle cujos resultados para a determinação de interesse mostrem desvio-padrão significativamente maior que a unidade significativa utilizada.

2.3. Descrição do método

A Figura 1 mostra o algoritmo de um sistema para o controle de qualidade de várias análises realizadas sobre uma mesma amostra-controle,

utilizando-se a metodologia descrita neste e em artigo anterior (ZULLO, 1985). Os algarismos romanos se referem às etapas indicadas na Figura 1.

Considere-se x_{ij} o j -ésimo resultado de análise do componente i de uma amostra-controle a ser testado como pertencente ou não a esta amostra em um dado nível de significância α . Caso $s_i \neq 0$ (II), calcula-se a probabilidade de ocorrência $[A(t|\nu)_{ij}]$ associada ao resultado x_{ij} (ZULLO, 1985) (III). Se $A(t|\nu)_{ij} < 1 - \alpha$, aceita-se o resultado x_{ij} e calculam-se a média e o desvio-padrão para o conjunto de dados $\{x_{i1}, \dots, x_{ij}\}$ (IV). Caso $A(t|\nu)_{ij} \geq 1 - \alpha$, x_{ij} é rejeitado na fase (III), e passa a ser testado sobre ser ou não uma aproximação a \bar{x}_i a partir da etapa VII. Caso $s_i = 0$ (II), verifica-se se $x_{ij} \cong \bar{x}_i$ ou seja, se pertence ou não ao intervalo $[(\bar{x}_i - 1,5), (\bar{x}_i + 1,5)]$ u.s. (VII). Em caso positivo, x_{ij} é aceito (VIII). Não pertencendo a este intervalo verifica-se se $|\bar{x}_i - x_{ij}| < q_1 \bar{x}_i$ (IX), sendo aceito em caso positivo (X). Caso também este teste falhe, o resultado x_{ij} é finalmente rejeitado (XI), mantendo-se a média e o desvio-padrão para o conjunto de dados atual.

Nos casos em que diferentes resultados analíticos x_i sejam expressos com diferentes números de casas decimais, é conveniente que se faça a transformação temporária das unidades às de menor número de casas decimais (V, VI, XII, XIII) para uso nos testes das etapas VII e IX.

Este algoritmo pode ser utilizado para o controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina, sendo capaz de manipular dados de uma a várias análises de uma a várias amostras-controle, dependendo do porte do sistema computacional disponível.

3. CONCLUSÃO

O método descrito permite o controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina, mesmo para amostras-controle em que a média e o desvio-padrão são incorretamente estimados em vista do uso de um número insuficiente de algarismos significativos para expressar os resultados de análise. São utilizados critérios não-tendenciosos para a aceitação ou rejeição destes últimos resultados.

SUMMARY

USE OF APPROXIMATIONS IN QUALITY CONTROL OF ROUTINE ANALYTICAL LABORATORIES

A quality control method for routine analytical laboratories is presented, that consists of testing the results of a control sample according to their probability

of occurrence and on being approximations of the results previously obtained for the sample. The method is unbiased, easily automated, and can be applied to all analyses performed on the same control sample, even for those in which the mean and standard deviation are erroneously estimated due to the use of insufficient significant figures for expressing the results.

Index terms: quality control; routine analytical laboratories; non-parametric method.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXEYEV, V.N. Quantitative analysis. Moscow, Mir Publishers, s.d. Cap. 1, p.48-61.
- OHLWEILER, O.A. Química analítica quantitativa. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., 1974. v.I, Cap. 10, p.265-303.
- SCHWARTZ, L.M. On round-off error. Analytical Chemistry, 52:1141-1147, 1980.
- ZULLO, M.A.T. Método para controle de qualidade de laboratórios analíticos de rotina. *Bragantia*, Campinas, 44(1):1985.