

# MÉTODO PARA CONTROLE DE QUALIDADE DE LABORATÓRIOS ANALÍTICOS DE ROTINA (1)

MARCO ANTONIO TEIXEIRA ZULLO (2, 3)

## RESUMO

Propõe-se um método paramétrico de controle de qualidade, para uso a longo prazo em laboratórios analíticos de rotina. O método consiste em: (i) seleção de um nível estatístico de significância para as análises a serem realizadas; (ii) análise inicial das amostras-controle, com cerca de 30 repetições; (iii) cálculo da média e desvio-padrão para cada uma das amostras-controle; (iv) cada vez que a amostra-controle é rotineiramente analisada, calcular a probabilidade de se obter seu resultado atual, através de uma aproximação empírica à função de distribuição normal e posterior aproximação à distribuição de t de Student; (v) se a probabilidade é maior que o coeficiente de confiança selecionado, o resultado é rejeitado; caso contrário, é aceito, e os valores da média e desvio-padrão da amostra-controle são recalculados, levando em conta o novo resultado. O método proposto mantém o nível de significância pré-selecionado, preserva a heterogeneidade natural da amostra, permite fácil distinção entre erros sistemáticos e acidentais, e é adequado para uso em calculadoras programáveis.

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

---

(1) Recebido para publicação em 23 de março de 1984.

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

(3) Com bolsa de suplementação do CNPq.

## 1. INTRODUÇÃO

Um problema encontrado em laboratórios de análise química quantitativa de rotina é o controle de qualidade das análises efetuadas. Normalmente, faz-se uso de amostras-controle cujos valores verdadeiros são estimados com certa exatidão e precisão. Dois sistemas são utilizados para esse controle de qualidade: consiste, o primeiro, em repetir, a intervalos regulares de amostras analisadas, a análise de uma única amostra-controle, e, o segundo, em repetir, a intervalos irregulares, a análise de uma de várias amostras-controle. O uso simultâneo de ambos os sistemas permite não só um acompanhamento detalhado da marcha analítica desenvolvida como também a identificação de erros sistemáticos porventura existentes, fornecendo ainda indicações sobre suas causas.

Nesses sistemas de controle de qualidade, as amostras-controle são de início analisadas não rotineiramente, com 10 a 20 repetições, obtendo-se os valores de média ( $\bar{x}$ ) e desvio-padrão ( $s$ ) para os resultados de interesse. Colocadas a analisar sob regime de rotina, considera-se que os resultados obtidos pelo laboratório sejam confiáveis, desde que os resultados obtidos para a amostra-controle pertençam ao intervalo  $\bar{x} \pm 2s$ , para um coeficiente de confiança de aproximadamente 95% (OHLWEILER, 1974). Um aprimoramento desse processo consiste em reavaliar, periodicamente, os parâmetros amostrais  $\bar{x}$  e  $s$ , utilizando o mesmo critério para aceitação ou rejeição dos resultados (GOTTMANN et alii, 1976). Esse último processo, todavia, ainda mantém um coeficiente de confiança variável, geralmente menor que o selecionado e que se aproxima deste à medida que se aumenta o número de resultados analisados. Nesta comunicação, apresenta-se um método para o controle de qualidade de análises que mantém virtualmente fixo o coeficiente de confiança escolhido.

## 2. MÉTODO PROPOSTO

Admitindo que os resultados obtidos para diferentes repetições de análise de uma mesma amostra sigam uma distribuição normal, com média  $\mu$  e desvio-padrão  $\sigma$ , pode-se calcular a probabilidade de ocorrência  $[P(z)]$  de um resultado  $x$  através de:

$$P(z) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^z \exp(-z^2/2) dz \quad (I)$$

onde:

$$z = (x - \mu)/\sigma \quad (II)$$

Uma vez que os parâmetros populacionais  $\mu$  e  $\sigma$  são estimados por meio dos parâmetros amostrais  $\bar{x}$ , média amostral, e  $s$ , desvio-padrão da amostra, pode-se definir a variável  $t$ :

$$t = (x - \bar{x})/s \quad (\text{III})$$

que tem distribuição de  $t$  de Student com  $\nu = N - 1$  graus de liberdade, onde  $N$  é o número de dados da amostra. Desde que haja um número suficientemente grande de graus de liberdade ( $\nu \geq 30$ ), a distribuição de Student pode ser aproximada à distribuição normal (ABRAMOWITZ & STEGUM, 1970), para  $0 \leq t < \infty$ , segundo:

$$A(t|\nu) = 2P(z) - 1 \quad (\text{IV})$$

onde:

$$z = t(1 - 1/4\nu)/(1 + t^2/2\nu)^{1/2} \quad (\text{V})$$

com o que os parâmetros amostrais são aproximados aos populacionais. Em substituição à equação (I),  $P(z)$  pode ser aproximada (ALGIE, 1977) pela expressão abaixo:

$$P(z) = \{1 + \exp [13,2z/(|z| - 9)]\}^{-1} \quad (\text{VI})$$

Dessa forma, pode-se delinear um sistema de controle de qualidade, a longo prazo, para laboratórios de análise química quantitativa de rotina e que consiste em: (i) fixar um nível estatístico de significância  $\alpha$  para as análises a serem realizadas; (ii) analisar não-rotineiramente, no mínimo com 30 repetições, as amostras-controle e obter os valores de média ( $\bar{x}$ ) e desvio-padrão ( $s$ ) dos dados de interesse; (iii) após cada análise rotineira da amostra-controle, calcular o valor de  $t$  [equação (III)], tomar  $|t|$ , calcular  $z$  [aproximação (V)],  $P(z)$  [aproximação (VI)] e  $A(t|\nu)$  [aproximação (IV)]; (iv) caso  $A(t|\nu)$  seja menor que o coeficiente de confiança  $(1 - \alpha)$  prefixado, o resultado é aceito como pertencente à amostra, e recalculam-se os valores de média e desvio-padrão da amostra, incluindo-se este novo resultado; (v) caso  $A(t|\nu)$  seja maior que o coeficiente de confiança preestabelecido, o resultado é rejeitado, e considerado como não-pertencente à amostra, verificando-se se sua ocorrência é ou não acidental.

Esse procedimento acima permite a padronização, através da distribuição normal, dos resultados obtidos para o mesmo tipo de análise de diferentes amostras-controle, e, por conseguinte, permite também a diferenciação entre erros sistemáticos e acidentais que porventura ocorram.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A título de resultados, no quadro 1 encontra-se um exemplo de aplicação da metodologia proposta, referente à determinação do teor de potássio trocável em extrato de  $H_2SO_4$  0,05N (RAIJ & ZULLO, 1977) em cinco dos solos utilizados como amostras-controle no Laboratório de Análises de Solos da Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, do Instituto Agrônomo, em 1975. Seu exame mostra os seguintes pontos: (i) como o nível de significância  $\alpha$  é fixo, são aceitos como pertencentes à amostra resultados cuja probabilidade de ocorrência seja menor que a apontada pelo coeficiente de confiança  $(1 - \alpha)$  prefixado, evitando, dessa forma, a rejeição de resultados corretos que seria obtida mesmo ao se utilizar o critério de GOTTMANN et alii (1976) (V. amostras n.ºs 1368, 2477 e 4051); (ii) o reajuste da média e do desvio-padrão da amostra-controle, a cada nova ocorrência de um resultado que se considere pertencer à amostra, provoca o reajuste dos limites de confiança da amostra-controle, já que se mantém o nível de significância escolhido (V. amostras n.ºs 1775 e 2477); (iii) este método permite fácil distinção entre a ocorrência de erros sistemáticos, que se apresentam agrupados e desviados não-aleatoriamente da média (V. amostras n.ºs 150, 171 e 192), e de erros acidentais, que se apresentam isolados e desviados aleatoriamente da média (V. amostras n.ºs 46, 1426, 1775 e 2250).

QUADRO 1 – Controle de qualidade da determinação de potássio trocável em solos, com extrato de  $H_2SO_4$  0,05N

N.º	Amostras-controle	Potássio ( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ )	t	z	P(z)	A(t v)
46	A	84*	3,587	3,238	>0,999	0,999
64	E	16	1,078	1,079	0,853	0,707
150	B	48*	4,501	3,876	>0,999	>0,999
171	A	100*	7,065	5,216	>0,999	>0,999
192	C	76*	3,053	2,824	0,998	0,995
812	A	72	0,978	0,963	0,829	0,659
828	B	32	0,400	0,397	0,648	0,295
899	C	42	-1,540	1,499	0,933	0,867
1038	C	48	-0,669	0,662	0,741	0,481
1091	B	32	0,394	0,390	0,645	0,290
1142	A	68	0,079	0,079	0,529	0,058
1167	E	18	1,732	1,679	0,954	0,908
1202	B	32	0,387	0,384	0,643	0,286
1270	A	76	1,846	1,786	0,963	0,927
1302	D	58	1,698	1,646	0,951	0,901
1368	B	38	1,980	1,911	0,972	0,945
1382	E	16	0,965	0,951	0,826	0,652

Continua

QUADRO 1 – Continuação

Nº	Amostras- -controle	Potássio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	t	z	P(z)	A(t/v)
1426	A	100*	6,867	5,238	>0,999	>0,999
1482	C	54	0,145	0,144	0,554	0,107
1655	E	16	0,939	0,926	0,820	0,639
1688	D	58	1,602	1,559	0,941	0,881
1746	B	32	0,313	0,311	0,616	0,232
1775	A	58*	-2,113	2,032	0,979	0,958
1815	C	60	0,957	0,943	0,824	0,649
1893	E	16	0,914	0,902	0,813	0,626
2111	E	16	0,892	0,881	0,807	0,614
2167	D	58	1,521	1,484	0,931	0,862
2212	B	28	-0,729	0,721	0,760	0,520
2250	C	82*	3,919	3,524	>0,999	>0,999
2275	D	54	0,746	0,737	0,765	0,529
2298	B	28	-0,714	0,707	0,755	0,511
2368	A	60	-1,685	1,639	0,950	0,900
2477	A	58	-2,016	1,946	0,974	0,949
2629	C	48	-0,697	0,689	0,750	0,499
2688	D	48	-0,334	0,332	0,624	0,248
2800	C	58	0,684	0,677	0,745	0,491
2864	A	72	0,922	0,910	0,815	0,630
2908	E	18	1,547	1,512	0,935	0,870
3130	A	64	-0,708	0,701	0,753	0,507
3284	B	32	0,351	0,348	0,630	0,260
3348	B	32	0,346	0,344	0,628	0,256
3464	B	28	-0,734	0,727	0,762	0,523
3474	C	50	-0,431	0,427	0,659	0,318
3527	E	18	1,481	1,451	0,927	0,853
3625	E	18	1,424	1,397	0,919	0,837
3720	C	64	1,525	1,493	0,932	0,865
3729	D	60	1,827	1,773	0,962	0,925
3905	D	48	-0,366	0,364	0,636	0,272
3967	C	50	-0,455	0,451	0,668	0,336
4051	B	38	1,985	1,928	0,973	0,947

\* Resultados rejeitados ao nível de 5% de significância.

No Quadro 2 são mostrados os parâmetros inicial e final para cada amostra-controle utilizada, sendo digna de nota a pequena variação nos valores das médias e desvios-padrão ao início e final do processo descrito, o que assegura, como é de esperar, que este processo mantém a heterogeneidade natural da amostra.

Os erros obtidos no cálculo de z pela aproximação (V) são menores do que  $0,7 \times 10^{-3}$ ,  $1,6 \times 10^{-3}$  e  $5,9 \times 10^{-3}$  unidades para os níveis de significância de 10, 5 e 1%, para 30 ou mais graus de liberdade, enquanto os erros no cálculo de P(z) pela aproximação (VI) são menores do que  $4 \times 10^{-4}$  unidades para os três níveis de significância.

QUADRO 2 – Parâmetros utilizados e obtidos no controle de qualidade para a determinação de potássio trocável em solos, com extrato de  $H_2SO_4$  0,05N de solos

Amostras- controle	Parâmetros iniciais das amostras-controle				
	A	B	C	D	E
$\Sigma K$	2160	974	1709	1568	412
$\Sigma K^2$	146456	30118	92969	77703	5565
N	32	32	32	32	32
$\bar{K}$	67,5	30,4	53,4	49,0	12,9
s	4,4	3,9	7,4	5,3	2,9

  

Amostras- controle	Parâmetros finais das amostras-controle				
	A	B	C	D	E
$\Sigma K$	2630	1326	2183	1952	564
$\Sigma K^2$	178284	41502	118317	98919	8141
N	39	43	41	39	41
$\bar{K}$	67,4	30,8	53,2	50,1	13,8
s	4,9	3,8	7,2	5,7	3,1

#### 4. CONCLUSÃO

O método acima detalhado evita o recurso continuado a tabelas, impedindo a ocorrência de erros subjetivos na consulta, e, devido ao uso das aproximações descritas, torna desnecessário o cálculo exato (e estafante) das funções probabilísticas (ABRAMOWITZ & STEGUM, 1970), podendo ser facilmente adaptado para uso em calculadoras programáveis e microcomputadores.

#### SUMMARY

#### QUALITY CONTROL METHOD FOR ROUTINE ANALYTICAL LABORATORIES

A parametric method for quality control and long term use in routine analytical laboratories is proposed. The method consists of: i) selection of a statistical level of significance for the analyses performed; ii) initial analysis of control samples with about 30 repetitions; iii) calculation of the mean and standard devia-

tion for each of the control samples; iv) every time the control sample is routinely analysed the probability of obtaining the actual result for the sample is computed through the use of approximation to the normal distribution function, and further approximation to the Student's t distribution; v) if the probability is greater than the selected confidence coefficient, the result is rejected, otherwise it is accepted and used to compute a new mean and standard deviation for the sample. The proposed method maintains invariant the selected level of significance, preserves the natural heterogeneity of the sample, allows for easy distinction between systematic and accidental errors, and is suitable for use with programmable calculators.

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

### AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Bernardo van Raij, da Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, do Instituto Agrônomo, pela sugestão do problema.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOWITZ, M. & STEGUM, I. A. Handbook of mathematical functions. New York, Dover Publications, 1970. Item 26.7, p.948-949.
- ALGIE, S.H. Empirical approximations to equations based on the error function. *Analytical Chemistry*, 49(1): 186-188, 1977.
- GOTTMANN, A.W.; NOSANCHUK, J.S. & ANDERSON, G.S. Longterm quality control charting: a simple method. *Clinical Chemistry*, 22(2): 270-272, 1976.
- OHLWEILER, O.A. Química analítica quantitativa. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Ed. 1974. v.1, p.265-303.
- RAIJ, B. van & ZULLO, M.A.T. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônomo, 1977. 16 p (Circular, 63)