

**3.<sup>as</sup> JORNADAS DE  
ENGENHARIA HIDROGRÁFICA**

ACTAS

## Controlo estatístico da qualidade em ensaios interlaboratoriais – caso particular de nutrientes em águas salinas

D. Carinhas<sup>(1,2)</sup>, C. Borges<sup>(1)</sup>, P. Silva<sup>(1)</sup> e P. Infante<sup>(2)</sup>

(1) Instituto Hidrográfico. dora.carinhas@hidrografico.pt

(2) CIMA-UE e ECT, Universidade de Évora

**Resumo:** Devido à grande concorrência no mercado nacional e internacional, os laboratórios procuram a garantia dos seus ensaios. A participação em ensaios de comparação interlaboratorial permite evidenciar a competência de um laboratório através da avaliação do seu desempenho. Neste contexto, a aplicação de ferramentas estatísticas que permitam aumentar a fiabilidade dos resultados assume um papel muito importante. Neste trabalho apresentam-se alguns resultados de estudos de reprodutibilidade e da aplicação de outras técnicas de controlo estatístico de qualidade aos dados de ensaios de comparação interlaboratorial, realizados no Instituto Hidrográfico relativos a nutrientes em águas salinas, no âmbito da acreditação segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025. Em particular, procuramos evidenciar a aplicação do controlo estatístico de qualidade aos resultados de ensaios laboratoriais.

**Palavras-chave:** ensaios de comparação interlaboratorial, controlo estatístico de qualidade, reprodutibilidade, nutrientes.

### 1. INTRODUÇÃO

A agricultura intensiva, os esgotos e os resíduos provenientes dos grandes centros urbanos são a causa do excesso de nutrientes nos ecossistemas aquáticos. Os níveis de nutrientes determinam a quantidade de microrganismos que podem crescer em qualquer sistema aquático, pelo que incrementos significativos daqueles níveis se podem traduzir em sobrecargas do ecossistema e conduzir a fenómenos de eutrofização conforme (Statham, 2012). O Instituto Hidrográfico (IH), através da Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho promove e realiza estudos e trabalhos destinados a ampliar o conhecimento da química do meio marinho com particular ênfase em águas costeiras e de transição.

A norma NP EN ISO/IEC 17025 descreve os requisitos gerais para o reconhecimento da competência de um laboratório em realizar ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem que é utilizada pelos laboratórios para desenvolver os seus sistemas de gestão para a qualidade, e para as atividades administrativas e técnicas. De acordo com esta norma, o laboratório deve ter procedimentos de controlo da qualidade para monitorizar a validade dos ensaios e calibrações realizadas. A análise destes dados permitirá que sejam tomadas ações de correção planeadas sempre que não sejam satisfeitos os critérios predefinidos. É ainda referida a necessidade dos laboratórios participarem em Ensaios de Comparação Interlaboratorial (ECI) como garantia da fiabilidade dos resultados. A participação em ECI permite evidenciar a competência de um laboratório através da avaliação do seu desempenho reforçando, assim, a confiança nas técnicas desenvolvidas. Os ECI não só contribuem para a avaliação do desempenho dos

laboratórios, como também são a ferramenta de controlo da qualidade utilizada, no IH, para monitorizar a validação de métodos e deteção de erros sistemáticos.

Para cada laboratório/ensaio é calculado um valor z-score:

$$z = (\text{valor do laboratório} - \text{valor de referência})/\text{erro}$$

sendo o desempenho estabelecido de acordo com a seguinte classificação:

$|z| < 2$  satisfatório,  $2 < |z| < 3$  questionável,  $|z| > 3$  insatisfatório (Wells e Cofino, 1993).

### 2. METODOLOGIA

Apresentam-se algumas técnicas estatísticas mais comuns, referidas nas normas ISO 5725 21747 e 21748, com aplicação recomendada em procedimentos de laboratórios.

Destaca-se o tema *outliers*, ou valores aberrantes, que tem sido motivo de preocupações em trabalhos desta natureza.

#### 2.1. Gráficos de controlo

Os gráficos (ou cartas) de controlo, introduzidas por Walter A. Shewart no final da década de 1920, permitem controlar um processo de um qualquer bem ou serviço através da recolha sucessiva de amostras, cálculo de estatísticas amostrais adequadas e da confrontação da informação com os limites de variabilidade inerente ao processo ou serviço (figura 1), ou seja, os gráficos de controlo permitem a monitorização da qualidade do processo ao longo do tempo, permitindo a deteção de causas de variação externas ao processo (ditas assinaláveis), permitindo que sejam implementadas medidas de

correção/eliminação dessas causas em tempo útil e, conseqüentemente, diminuir a variabilidade e assim melhorar a qualidade.

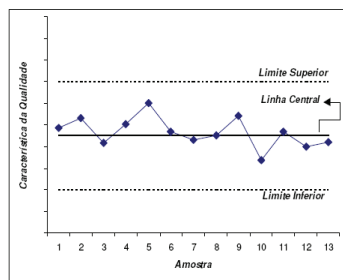


Figura 1 – Gráfico de controle-tipo. Representam-se as sucessivas amostras do processo produtivo (pontos) conjuntamente com a medida de tendência central (linha contínua) e os limites superior e inferior de controle (linha tracejada).

## 2.2. Detecção de outliers

A identificação de valores pertencentes a um conjunto de dados que possam ser caracterizados como *outliers* (ou valores aberrantes), bem como o seu tratamento estatístico é um tema importante no tratamento de dados. Existem vários métodos para o estudo de detecção de *outliers*. O teste de Doerffel é um desses métodos. Este teste, introduzido por Doerffel em 1967 e confirmado por Dean & Dixon em 1981, é utilizado para pequenos conjuntos de dados, e é representado por

$$Q=(X_a-X_r)/R$$

em que  $X_a$  é o valor que se suspeita ser outlier,  $X_r$  é o seu valor adjacente,  $R$  representa a amplitude dos dados e  $Q$  é o valor de teste. O valor testado será aceite se o valor da estatística de teste  $Q$  for inferior ao valor tabelado para essa estatística (Doerffel, 1967; Dean & Dixon, 1981).

## 2.3. Correlação Linear

O conceito de correlação linear refere-se a uma associação numérica linear entre duas variáveis, não implicando necessariamente uma relação de causa e efeito ou mesmo a existência de uma estrutura com interesses práticos. Se a representação gráfica das duas variáveis, num sistema cartesiano, resulta em pontos alinhados, ajustando-se aproximadamente a uma reta, está-se na presença de uma relação linear forte.

O coeficiente de correlação é representado por  $r$ , e os seus valores variam entre -1 (correlação inversa, isto é, as duas variáveis variam em sentidos opostos) e 1 (correlação direta, isto é, as duas variáveis variam no mesmo sentido), sendo o valor zero representativo de ausência de correlação linear.

## 2.4. Precisão, exatidão, repetibilidade e reprodutibilidade

Levinson (1974) comenta que a precisão, definida como a capacidade de reproduzir ou repetir o mesmo

resultado, tem maior importância que a exatidão, definida como sendo a aproximação a um determinado valor verdadeiro.

A figura 2 mostra, de forma esquemática, os conceitos de precisão e exatidão.

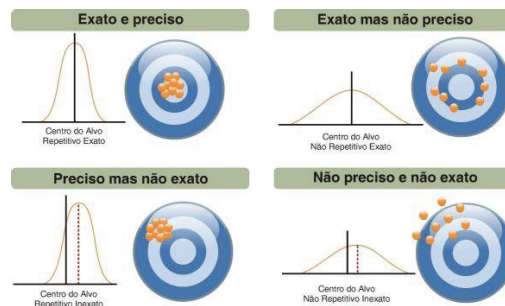


Figura 2 – Precisão e Exatidão (adaptado de <http://www.novus.com.br>, acedido em 19 de novembro de 2013).

A exatidão pode ser expressa em termos percentuais, sendo o resultado da divisão da média da amostra de referência pela média verdadeira, ou seja, pelo valor verdadeiro da amostra de referência. A precisão determina-se com amostras de controle, e pode ser expressa pelo coeficiente de variação, que é a divisão do desvio padrão pela média aritmética da amostra. Comparações entre precisões, para diferentes níveis de concentração, podem ser feitas pela aplicação do teste F, concluindo-se que se as diferenças, neste teste, não forem significativas ao nível de significância definido, a precisão do método mantém-se para todo o intervalo de medição.

A repetibilidade é definida como sendo a diferença máxima aceitável entre medições feitas no mesmo dia, sobre o mesmo material, e é geralmente representada por  $r$ . A repetibilidade mede a concordância entre valores medidos com o mesmo método pela mesma pessoa, pelo mesmo equipamento ou na mesma época. O valor de  $r$  é definido (para quantidades de dados iguais ou superiores a 10 e para 95% de confiança) como sendo  $r=2,8.S_r$  onde 2,8 é o resultado da operação

$2\sqrt{2}$ , valor oriundo da distribuição normal, e  $S_r$  representa o desvio padrão dos resultados obtidos (ISO 5725-6:1994).

A reprodutibilidade, normalmente representada por  $R$ , é uma medida de concordância entre os resultados alcançados pela aplicação do mesmo método em amostras analisadas por operadores diferentes ou laboratórios diferentes. O valor de  $R$  é definido (para quantidades de dados iguais ou superiores a 8 e para 95% de confiança) como sendo  $R=2,8.S_R$  onde 2,8 é o resultado da operação  $\sqrt{2}$ , valor oriundo da distribuição normal, e  $S_R$  representa o desvio padrão dos resultados obtidos (ISO 5725-6:1994).

O índice R&R é uma estimativa combinada da repetibilidade e da reprodutibilidade, ou seja, o R&R é a variância resultante da soma das variâncias dentro de um processo.



### 2.5. Dados não normais

Quando os dados não seguem a distribuição normal temos diversas alternativas: aplicar uma transformação aos dados para que estes tenham distribuição normal (por exemplo, a transformação de Box-Cox) ou utilizar técnicas estatísticas não paramétricas.

## 3. RESULTADOS

Na figura 3, apresenta-se como exemplo, os resultados do IH para a determinação de nitrato, nos ECI Quasimeme, durante o período de 2004 a 2013.



Figura 3 – Representação dos resultados de z-score relativamente ao Nitrato, no período de Abril de 2004 a Abril de 2013.

O gráfico de controlo escolhido, adequado ao tipo de dados, foi o gráfico de controlo para valores individuais. Depois de retirados os outliers obtivemos o gráfico da figura 4:



Figura 4 – Gráfico de valores individuais sob controlo, após remoção de causas especiais.

O coeficiente de correlação entre os valores de Nitrato obtidos no IH e os valores de referência foi igual a 0,99 o que nos indica a existência de correlação direta quase perfeita (figura 5).

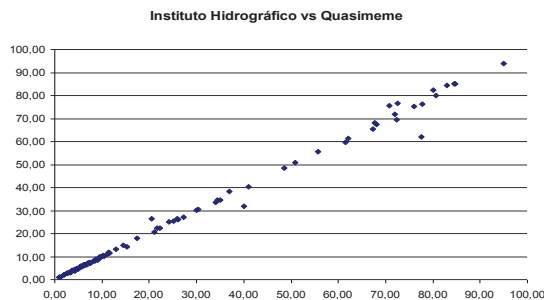


Figura 5 – Representação gráfica dos resultados de Nitrato obtidos nos ECI em 103 amostras.

Os cálculos da repetibilidade e reprodutibilidade foram realizados com recurso ao método da Análise

de Variância (ANOVA), apresentando-se os resultados na Tabela I, Tabela II e Tabela III.

Tabela I – Tabela da ANOVA

ANOVA	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrados Médios	Estatística F	Pr(>F)
Laboratórios	1	2,164125243	2,164125243	0,537697972	0,465070307
Amostras/Laboratórios	102	410,5293048	4,024797105	1,79334E+29	0
Repetibilidade	206	4,62326E-27	2,2443E-29		

O fator amostra teve influência significativa no estudo ( $valor\ p < 0,001$ ), portanto, o sistema de medição é capaz de detetar a variação natural existente entre amostras. Da tabela I, observa-se que o fator laboratórios não teve influência significativa nos resultados apresentados ( $valor\ p = 0,465$ ).

A tabela II apresenta os componentes de variação. Os laboratórios tiveram contribuição muito pequena, digamos insignificante na variação do sistema de medição (reprodutibilidade). A maior parte da variação foi devido às amostras analisadas, 99,7%.

Tabela II – Tabela de contribuição

TABELA DE CONTRIBUIÇÃO	Variâncias	Contribuição (%)
Repetibilidade	2,2443E-29	3,19568E-30
Reprodutibilidade	2,012398553	0,286547531
Laboratórios	0	0
Interação	2,012398553	0,286547531
Amostras	700,2789606	99,71345247
Repetibilidade e reprodutibilidade	2,012398553	0,286547531
Total	702,2913591	100

Tabela III – Variação total

VARIAÇÃO TOTAL E/OU TOLERÂNCIA	Desvio padrão	Variação total (%)
Repetibilidade	4,73741E-15	1,78765E-14
Reprodutibilidade	1,41859034	5,353013463
Laboratórios	0	0
Interação	1,41859034	5,353013463
Amostras	26,46278445	99,85662345
Repetibilidade e reprodutibilidade	1,41859034	5,353013463
Total	26,50078035	100

O índice R&R apresenta um valor igual a 5,35% (Tabela III).

## 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados alguns resultados de um estudo de implementação de algumas ferramentas de controlo de qualidade na determinação de nitrato em águas salinas, as quais foram aplicadas ao ensaio acreditado.

O estudo permite evidenciar a mais valia da introdução da análise de repetibilidade e reprodutibilidade como prática a aplicar nos ensaios laboratoriais.

As cartas de controlo constituem um método simples e económico para monitorizar os resultados obtidos no laboratório.

Este exemplo vem demonstrar a competência do laboratório para produzir dados e resultados tecnicamente válidos de acordo com os requisitos da acreditação segundo o referencial NP EN ISO/IEC 17025, permitindo assim o reconhecimento e a

satisfação dos clientes, como um objetivo do Sistema de Gestão da Qualidade do Instituto Hidrográfico.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Instituto Hidrográfico pela cedência dos dados, em particular à Primeiro-tenente Isabel Cruz, chefe da Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho, pela disponibilidade em todo o processo de interpretação dos dados.

### **BIBLIOGRAFIA**

Dean, R. B. & Dixon, W. J. (1981). Simplified statistics for small numbers of observations. *Anal. Chem.* 23(1) pp 636-638.

Doerffel, K. (1967). *Die statistische auswertung von analysenergebnissen.* Scharmuller I(ed) Handbuch der Lebensmittelchemie, 2/2, pp 1194-1246

Hamada, M. S.; Borrer, C. M. (2012). Analysing Unreplicated Gauge R&R Studies, *Quality Engineering*, vol.24 pp 543-551.

ISO/IEC 17025 (2005). *Requisitos Gerais de Competência para laboratórios de ensaio e calibração*, Instituto Português da Qualidade.

ISO 5725-6 (1994). *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy values.*

Montgomery, Douglas C. (2009) *Introduction to Statistical Quality Control*, 6<sup>a</sup> ed. Wiley.

Statham, P. J. (2002). Nutrients in estuaries – An overview and the potencial impacts of climate change, *Science of the Total Environment*, 434, 213-227.

Wells, D.E., Cofino, W.P., Quevauviller, P. and B. Griepink (1993). Quality Assurance of Information in Marine Monitoring: A Holistic Approach. *Marine Pollution Bulletin*, vol.26. n<sup>o</sup> 7 pp 368-375.

<http://www.novus.com.br>, acedido em 19 de novembro de 2013.