

Controle de Qualidade na Metrologia Química

Disciplina: Metrologia Química – PPGEB

Professores: Vicente Machado Neto
João Antonio Palma Setti



Controle de Qualidade Analítico

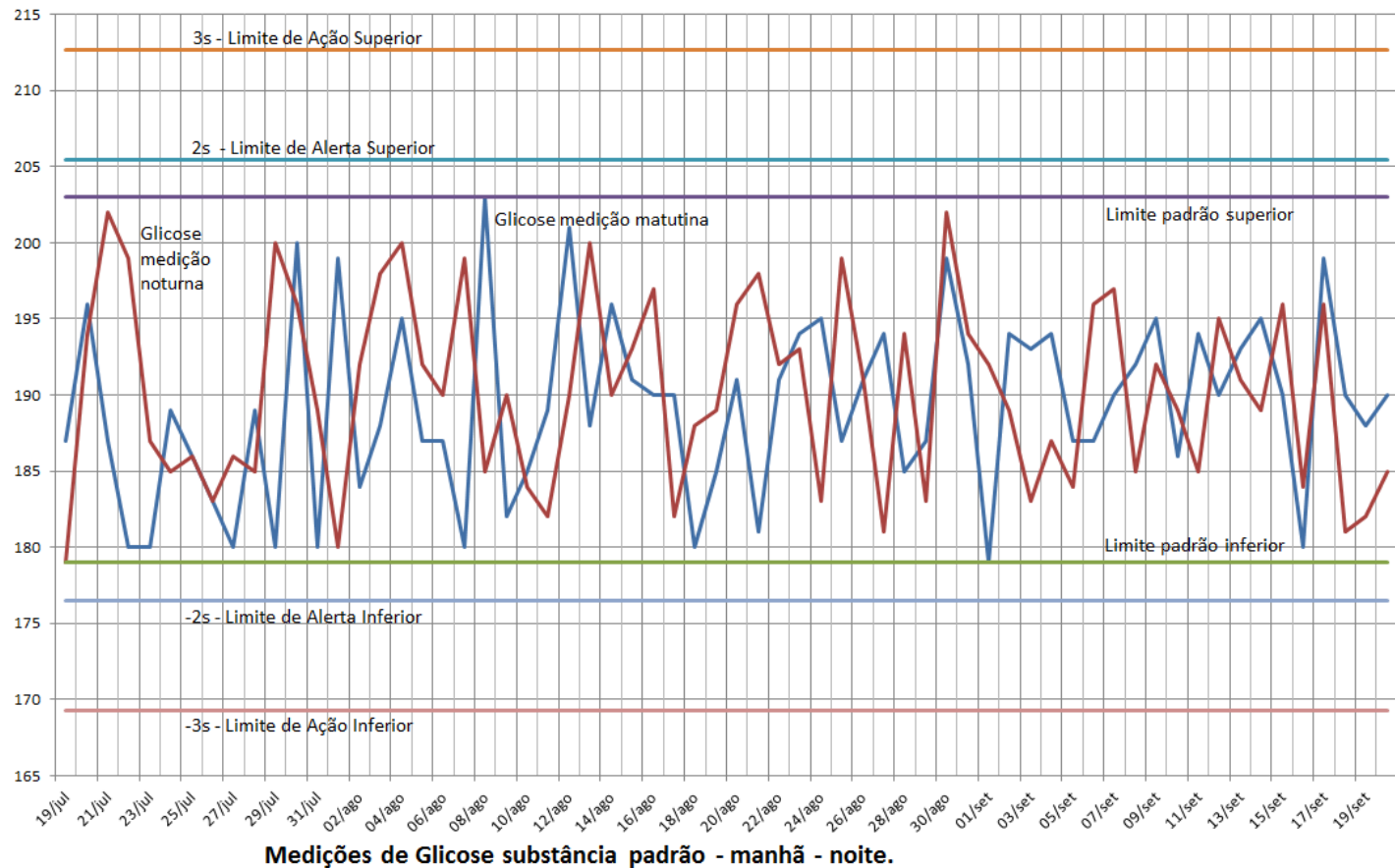
Métodos de Controle de Qualidade são utilizados para verificar evidências de repetibilidade de resultados analíticos.

Dentre as ferramentas de Controle de Qualidade os gráficos de controle são usados para monitorar a performance dos sistemas de medição ao longo do tempo. Pelos gráficos devemos identificar quando as variações dos resultados das medições aumentam ou quando desvios do valor verdadeiro ocorrem.



Controle de Qualidade Analítico

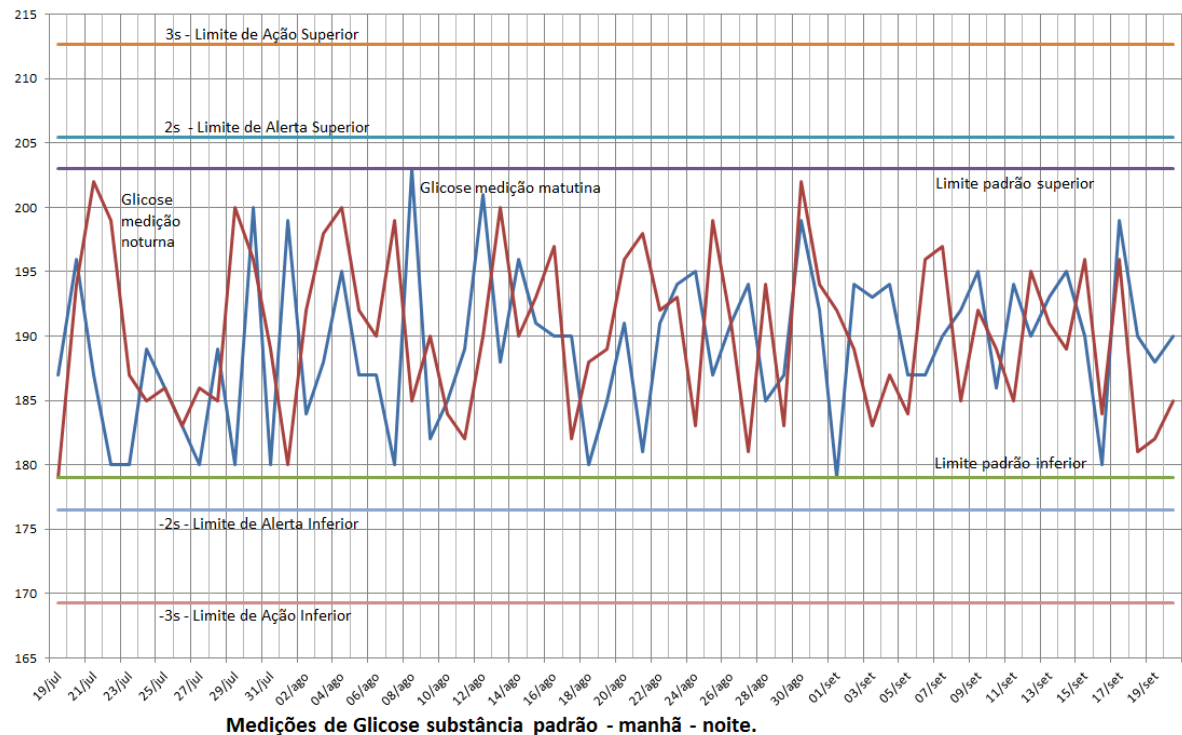
Gráficos de Shewhart são plotagens sequencias obtidas a partir de dados do Controle de Qualidade.



Controle de Qualidade Analítico



No gráfico o valor alvo T na medição de glicose é a média dos valores (179mg/dl – 203mg/dl) , média 191mg/dl, e σ foi obtido a partir dos 20 primeiros resultados plotados no gráfico (primeiras 20 matutinas e primeiras 20 noturnas). A referência de glicose deve ter seu valor entre 179 e 203 mg/dl.



Controle de Qualidade Analítico

Quando mais do que uma medição é feita por rodada, o desvio padrão pode ser calculado usando-se a variância das replicatas e a variância das diferentes rodadas.

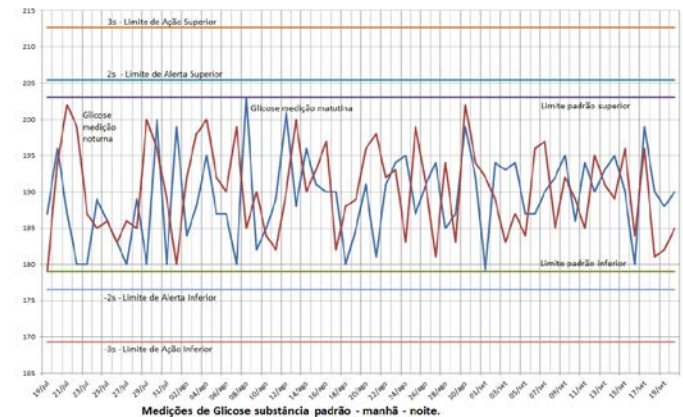
s_b = variância das rodadas;

s_w = variância das replicatas;

Usando-se assim as duas variâncias, com n resultados replicados por rodada tem-se:

$$\sigma = \sqrt{s_b^2 + \frac{s_w^2}{n}}$$

Quando não são feitas replicatas ou seja $n=1$; σ pode ser estimado diretamente do desvio padrão dos resultados das diferentes rodadas.



Controle de Qualidade Analítico

No gráfico temos os limites:

Limite de alerta: $\mu \pm 2\sigma$;

Limite de ação: $\mu \pm 3\sigma$.

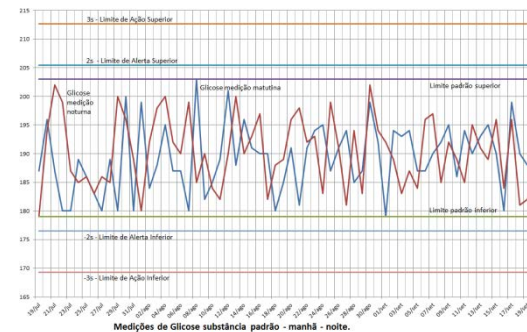
Os gráficos de Shewhart dependem fortemente de uma boa estimativa de σ .

Outliers devem ser analisados e eliminados.

Os limites correspondem a níveis de confiança de 95% e 99,7%. Resultados fora dos limites de alerta são pouco prováveis, somente um em cada 20 devem ocorrer.

Caso os resultados estejam fora dos limites de alerta, o processo de medição deve ser parado e uma investigação das causas do problema deve ser feita.

O laboratório deve ter procedimentos definidos caso os resultados estejam entre os limites de alerta e ação.



Controle de Qualidade Analítico

Gráfico CuSum

A construção de um gráfico CuSum é feita com a plotagem da soma dos desvios acumulados em relação a um valor de referência.

Gráficos CuSum são mais úteis que os Gráficos de Shewhart, quando tem-se pequenas mudanças no valor médio medido, em relação ao valor de referência. Outra vantagem é que os Gráficos CuSum permitem a investigação dos dados históricos. Pela investigação das informações passadas é possível determinar a causa de mudanças inesperadas dos resultados.

Como nos gráficos de Shewhart precisa-se de um valor de referência, este pode ser obtido por repetidas análises do material de CQ.

Uma vez estabelecido o valor de referência, as diferenças de cada resultado subsequente da análise do material de CQ e o valor de referência são adicionadas entre si. Ou seja uma soma acumulativa é feita.



Controle de Qualidade Analítico

Gráfico CuSum

$$C_i = \sum_{j=1,i} (\bar{x}_j - \mu)$$

\bar{x}_j = resultado da medição obtido do material de CQ, pode ser um resultado só ou a média de n resultados;

μ = valor de referência;

i = número da medição.

C_i = é a soma de todas as diferenças.



Controle de Qualidade Analítico

Gráfico CuSum - Exercício

Medições de glicose matutinas e noturnas, valor de referência 191mg/dl.



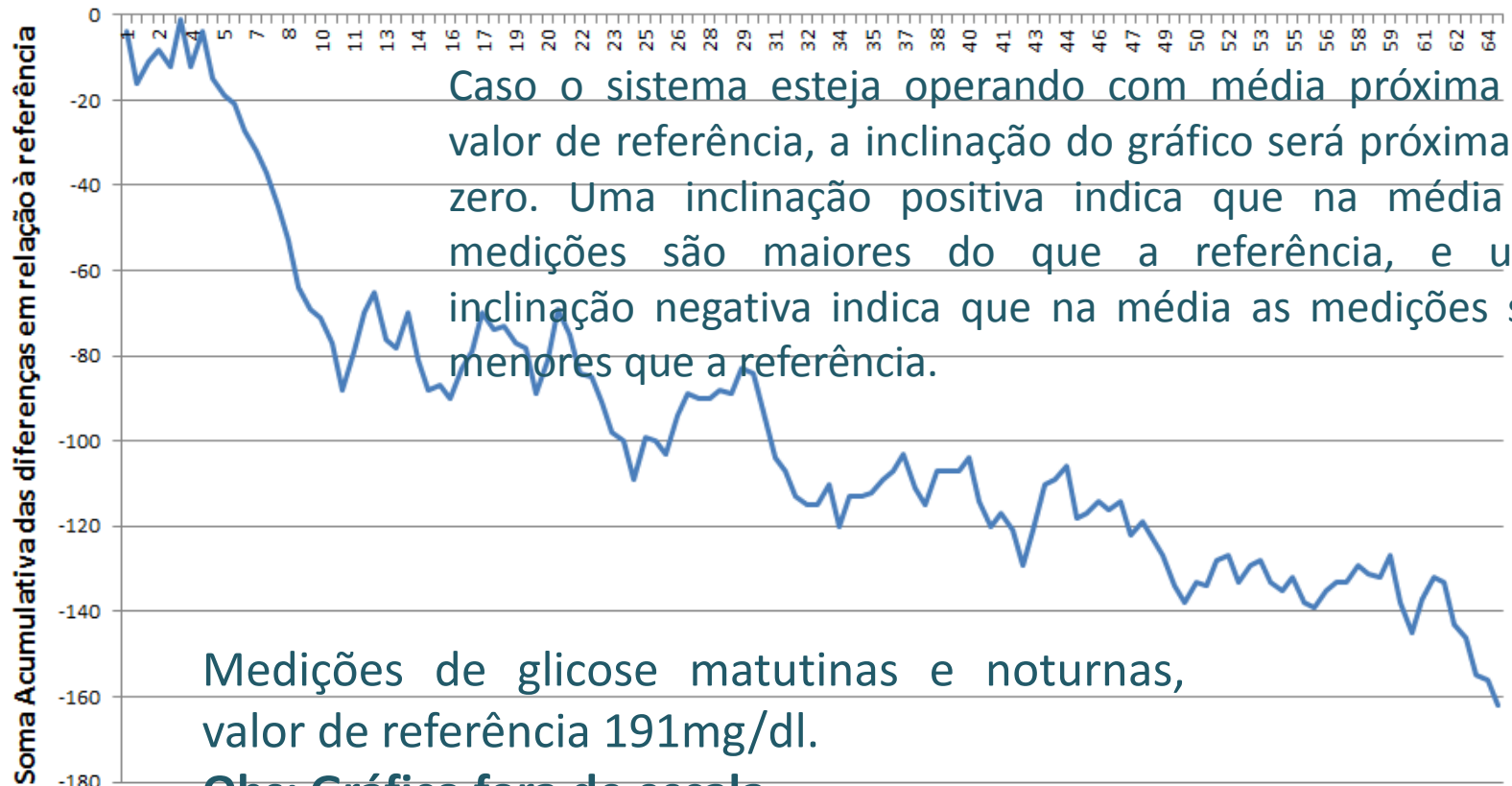
Dia	Matutina	Noturna	CuSum Dif	CuSum Soma
1	187		-4	-4
1		179	-12	-16
2	196		5	-11
2		194	3	-8
3	187		-4	-12
3		202	11	-1
4	180		-11	-12
4		199	8	-4
5	180		-11	-15
5		187	-4	-19
6	189		-2	-21
6		185	-6	-27
7	186		-5	-32
7		186	-5	-37

Controle de Qualidade Analítico

Gráfico CuSum - Exercício



Dias das medições do material do CQ (glicose padrão) - matutina e noturna



Caso o sistema esteja operando com média próxima do valor de referência, a inclinação do gráfico será próxima de zero. Uma inclinação positiva indica que na média as medições são maiores do que a referência, e uma inclinação negativa indica que na média as medições são menores que a referência.

Medições de glicose matutinas e noturnas, valor de referência 191mg/dl.

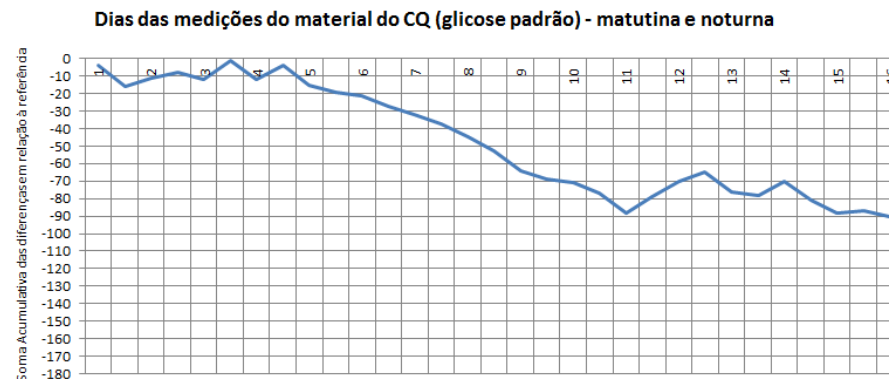
Obs: Gráfico fora de escala.

Controle de Qualidade Analítico

Gráfico CuSum – Exercício / Regras de decisão



Gráficos CuSum não podem ser interpretados usando-se limites como nos gráficos de Shewhart. Nos gráficos de CuSum variações significativas do valor de referência são indicadas por mudanças de inclinação do gráfico. Mudanças de inclinação podem ser verificadas usando-se uma máscara V.

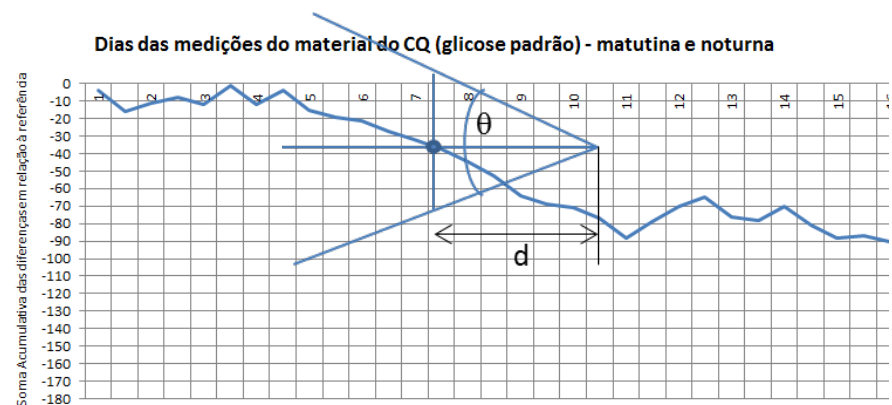


Controle de Qualidade Analítico

Gráfico CuSum – Exercício / Regras de decisão



Quando utiliza-se a máscara V a relação das escalas x e y é importante. Assim a relação de 1 unidade em x deve corresponder a $2\sigma/\sqrt{n}$ na escala y; σ e n são definidos como visto anteriormente.

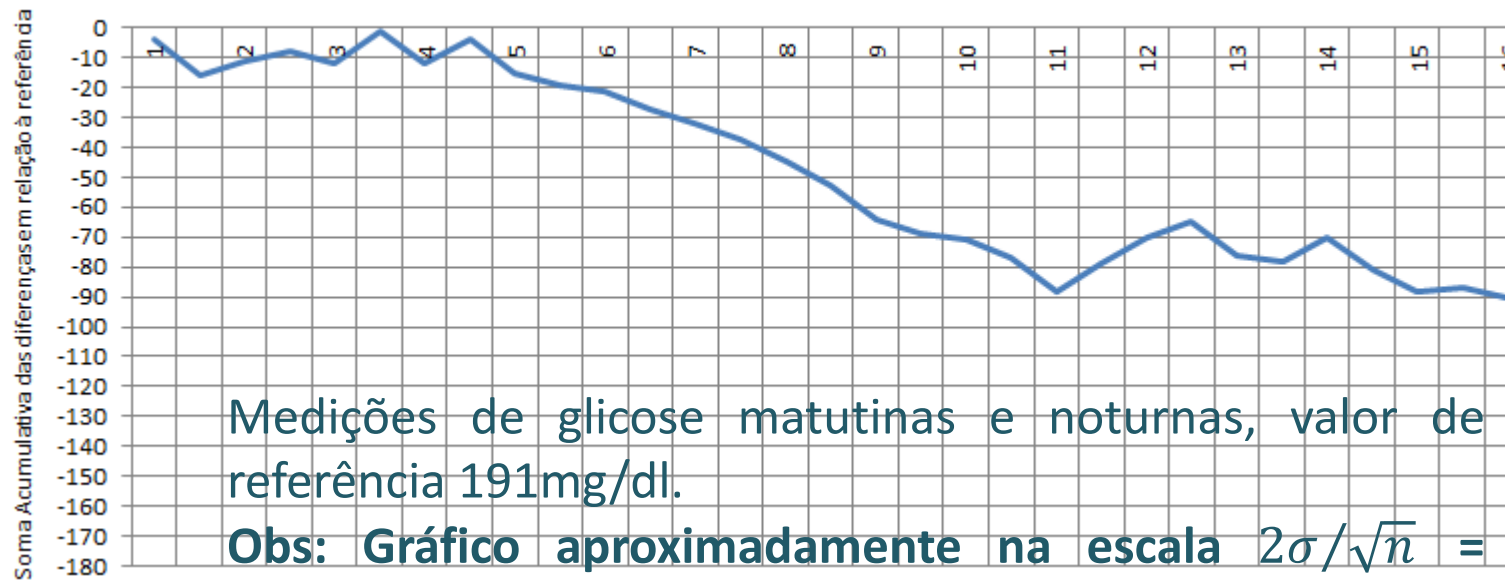


Controle de Qualidade Analítico

Gráfico CuSum - Exercício



Dias das medições do material do CQ (glicose padrão) - matutina e noturna



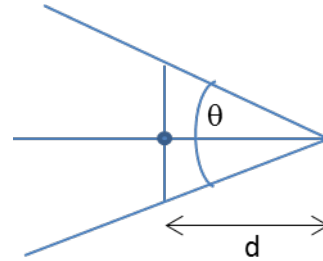
Medições de glicose matutinas e noturnas, valor de referência 191mg/dl.

Obs: Gráfico aproximadamente na escala $2\sigma/\sqrt{n} = 2 \times 7,23/\sqrt{1} = 14,46$ ($1x = 14,47y$).

$\sigma = 7,23$ = desvio padrão das primeiras 20 medições matutinas e noturnas.

Controle de Qualidade Analítico

Gráfico CuSum – Exercício / Regras de decisão



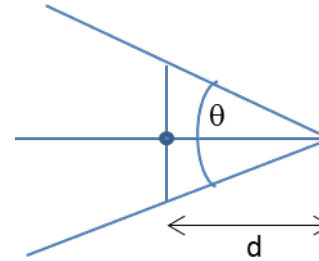
A máscara V deve ser feita de material transparente e colocada sobre o gráfico CuSum, com as respectivas escalas de x e y. A linha horizontal da máscara deve estar paralela ao eixo x. Caso todos os dados anteriores estejam todos dentro dos braços da máscara (A e C gráfico abaixo) ou suas projeções, o sistema está sob controle.



Caso os dados anteriores caiam fora dos (B gráfico ao lado), o sistema está fora de controle.

Controle de Qualidade Analítico

Gráfico CuSum – Exercício / Regras de decisão



Os limites de controle do gráfico CuSum são definidos pela máscara V, que é definida pelos valores θ e d . As dimensões da máscara V são determinadas por tentativa e erro, ou pelo exame de dados históricos. Caso não se tenha dados históricos uma máscara inicial pode ser construída usando-se $d=2$ e $\theta=22^\circ$, de acordo com a escala definida.



Após o uso da máscara as dimensões podem ser ajustadas para fornecer o requerido nível de discriminação.

O objetivo da máscara é identificar rapidamente quando o sistemas está fora de controle.

Tarefa relativa ao assunto

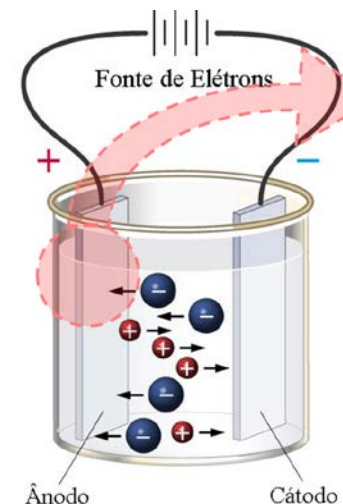
Pesquisa na internet

Pesquise na internet sobre controle de qualidade e ensaios de proficiência na metrologia química, de forma que o assunto mais se aproxime do seu assunto de pesquisa no PPGEB. Não se limite a pesquisar textos somente em português.

Entregar a pesquisa via email (arquivo word nomeado da seguinte forma: aluno_fulano_de_tal_cq_pt.doc);

A pesquisa deve ter:

- 1) Descrição sucinta do objetivo;
- 2) Explicação do método escolhido e porque;
- 3) Conclusões se houverem;
- 4) Referências Bibliográficas.



Bibliografia Principal do assunto:

- ELLISON, S.L.R.; BARWICK, V.J.; FERRANT, T.J.D. **Practical Statistics for the Analytical Scientist**. RSC Publishing 2009.