

Ensaio de Proficiência na Metrologia Química

Disciplina: Metrologia Química – PPGEB

Professores: Vicente Machado Neto
João Antonio Palma Setti



Ensaio de Proficiência na MQ

O principal objetivo dos ensaios de proficiência é permitir aos laboratórios monitorar e otimizar a qualidade das suas rotinas de medições analíticas.



Os ensaios de proficiência (Proficiency Testing – PT) são descritos em muitas normas e guias internacionais, incluindo IUPAC International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories e ISO/IEC Guide 43-1 Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons – Part 1 : Development and Operation of Proficiency Testing Schemes.

Ensaio de Proficiência na MQ

Os ensaios de proficiência em linhas gerais envolvem a distribuição de um material suficientemente homogêneo e estável para os participantes.

Os participantes fazem a medição da amostra usando um método de sua escolha e submetem seus resultados à organização. A organização aplica análises estatísticas sobre todos os dados e fornece aos participantes um score que permite avaliar as suas performances.

Existem vários scores em ensaios de proficiência, a maioria envolve comparações dos resultados (x) a um valor de referência atribuído (x_a). Os resultados são usualmente expresso em desvios padrão, chamado de “desvio padrão para avaliação de proficiência” σ_p .



Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência e desvio padrão para avaliação de proficiência.



Dois passos críticos na organização de um ensaio de proficiência são a atribuição do valor de referência e estabelecimento do desvio padrão para a avaliação da proficiência. Ambos interferem diretamente no score que os participantes irão obter no ensaio.

O valor de referência atribuído deve ter baixa incerteza e ser apropriado para o propósito.

Existem várias maneiras para obter o valor atribuído.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência

Valor atribuído obtido por fórmula



Uma quantidade conhecida ou concentração do analito é adicionada a um material de base, que não contém o analito, ou contém uma quantidade muito pequena e bem caracterizada.

Vantagens:

- Adequado quando o valor atribuído no ensaio de proficiência é próximo do valor em estudo;
- O analito pode ser adicionado ao material base precisamente por métodos volumétrico ou gravimétrico. A incerteza do valor atribuído é relativamente pequena e facilmente calculada;
- A rastreabilidade do valor atribuído pode ser estabelecida de forma usual.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência

Valor atribuído obtido por fórmula



Desvantagens:

- Pode não existir um material de base ou branco adequado;
- Pode ser difícil ter homogeneidade no material;
- As amostras manipuladas podem não representar completamente o ensaio de materiais, assim como o analito pode estar em diferentes formas ou menos fortemente ligado à matriz.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência



Valor atribuído é proveniente de um material de referência

Se o material de ensaio é um material de referência certificado (MRC), o valor atribuído é o valor do certificado do MRC.

Vantagens:

- O valor atribuído e a sua incerteza são obtidos diretamente do certificado do MRC;
- A rastreabilidade do valor atribuído é estabelecida pelo produtor do MRC.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência



Valor atribuído é proveniente de um material de referência

Se o material de ensaio é um material de referência certificado (MRC), o valor atribuído é o valor do certificado do MRC.

Desvantagens:

- A limitada disponibilidade de MRC na requerida combinação de analito, matriz e nível de concentração;
- A incerteza certificada pode ser alta;
- Geralmente MRCs são caros.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência

Valor atribuído é um valor de referência



O valor atribuído é determinado por um laboratório especializado usando um método primário de análise (gravimetria, titulometria, diluição isotrópica por espectrometria de massa) ou por um método completamente validado que foi calibrado com um MRC.

Vantagens:

- Provavelmente mais em conta do que distribuir um MRC como valor de referência;
- O valor atribuído é rastreável por um método primário ou por um MRC usado para calibração.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência

Valor atribuído é um valor de referência



O valor atribuído é determinado por um laboratório especializado usando um método primário de análise (gravimetria, titulometria, diluição isotrópica por espectrometria de massa) ou por um método completamente validado que foi calibrado com um MRC.

Desvantagens:

- Um método primário ou um MRC pode não estar disponível;
- Depende do resultado de apenas um laboratório;
- Os custos podem ser altos para ensaios de proficiência rotineiros.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência

Valor atribuído por consenso de laboratórios especializados



O valor atribuído é obtido pelos resultados reportados por um número de laboratórios especializados que analisam o material usando métodos adequados. Os laboratórios especializados devem demonstrar sua proficiência na medida de interesse. As medições do material de referência podem ser feitas durante o ensaio PT ou prioritariamente antes da distribuição do material.

Vantagens:

- Não há necessidade de análises adicionais caso o resultado do valor atribuído seja obtido durante o ensaio PT.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência

Valor atribuído por consenso de laboratórios especiali



Desvantagens:

- Pode existir um erro sistemático desconhecido nos resultados dos laboratórios especializados;
- A escolha dos laboratórios especializados pode ser contenciosa.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência



Valor atribuído por consenso entre os laboratórios participantes

O valor atribuído é obtido dos resultados de todos os participantes no PT. O valor atribuído é normalmente baseado em uma estimativa robusta para minimizar o efeito dos valores extremos.

Vantagens:

- Não há necessidade de análises do material em teste antes da distribuição aos participantes;
- Abordagem útil para métodos de ensaios empíricos padronizados;
- Baixo custo.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do valor de referência



Valor atribuído por consenso entre os laboratórios participantes

O valor atribuído é obtido dos resultados de todos os participantes no PT. O valor atribuído é normalmente baseado em uma estimativa robusta para minimizar o efeito dos valores extremos.

Desvantagens:

- Pode não haver um real consenso nos resultados produzidos pelos participantes;
- O consenso pode ser tendencioso, o que pode perpetuar uma metodologia ruim;
- Pode ser difícil estabelecer a incerteza e a rastreabilidade do valor atribuído.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT



Determinação do desvio padrão para avaliação da proficiência

O desvio padrão para a avaliação da proficiência é estabelecido pelo organizador, usualmente com auxílio de um conselho especializado, com o objetivo de representar a incerteza considerada adequada para o tipo de análise. Idealmente a base para o estabelecimento do desvio padrão deve permanecer a mesmo em sucessivos PTs, de forma que se possa comparar os scores de diferentes PTs. Considerações de mudança de desempenho para diferentes concentrações são usualmente feitas.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT



Determinação do desvio padrão para avaliação da proficiência

Desvio padrão definido por prescrição

O desvio padrão é escolhido de forma a assegurar que laboratórios que obtenham scores satisfatórios, estão produzindo resultados que se adequam a um propósito particular. Isto pode estar relacionado a requisitos legais.

O desvio padrão pode também refletir a performance percebida dos laboratórios ou a performance que o organizador gostaria que os laboratórios tivessem. Isto é as vezes chamado de estabelecimento do desvio padrão por percepção.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT



Determinação do desvio padrão para avaliação da proficiência

Desvio padrão definido por prescrição

Vantagem:

- O desvio padrão está diretamente relacionado aos propósitos de uma aplicação particular.

Desvantagem:

- Em alguns casos o critério de adequação pode não ser conhecido e não haver nenhum requisito legal.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT



Determinação do desvio padrão para avaliação da proficiência

Desvio padrão definido pelos resultados de reprodutibilidade do experimento

Caso o método analítico usado pelos participantes no PT, tenha sido objeto de estudo colaborativo, o desvio padrão para a avaliação de proficiência pode ser calculado a partir da reprodutibilidade e repetibilidade estimadas para o estudo. O desvio padrão para avaliação

da proficiência, σ_p é dado por:
$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_L^2 + \left(\frac{\sigma_r^2}{n}\right)}$$

Onde $\sigma_L = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2}$

σ_R = reprodutibilidade padrão obtida do estudo colaborativo;

σ_r = repetibilidade padrão obtida do estudo colaborativo;

n = número de replicatas de cada participante.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT



Determinação do desvio padrão para avaliação da proficiência

Desvio padrão definido pelos resultados de reprodutibilidade do experimento

Vantagem:

- Desvio padrão relacionado diretamente à performance esperada do método;

Desvantagens:

- Requer dados de estudos colaborativos;
- Participantes podem utilizar diversos métodos de ensaio com diferentes características;
- O desempenho esperado do método pode não atender aos critérios adequados ao uso.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT



Determinação do desvio padrão para avaliação da proficiência

Desvio padrão obtido de um modelo

Neste caso o desvio padrão para a avaliação da proficiência é obtido de um modelo que descreve a precisão do método, tal como a função de Horwitz. A função de Horwitz é uma relação empírica, baseada na estatística de vários estudos colaborativos. A função descreve a variação do desvio padrão da reprodutibilidade com o nível de analito.

$\%CV = 2^{(1-0,5\log C)}$ onde:

$\%CV =$ reprodutibilidade padrão predita (σ_R) expressa como percentagem da concentração do analito C. A concentração deve ser expressa como uma fração decimal. De forma que se a concentração da amostra é conhecida, σ_R pode ser calculado e usado para estimar σ_p .

A função de Horwitz deve ser aplicada até concentrações de 10ppb.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT



Determinação do desvio padrão para avaliação da proficiência

Desvio padrão obtido de um modelo

Vantagens:

- Fácil de calcular;
- Não requer métodos adicionais de performance;
- Alguns setores usam rotineiramente modelos como critério de adequação.

Desvantagem:

- O modelo pode não refletir a real reprodutibilidade de certos métodos de ensaio.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Determinação do desvio padrão para avaliação da proficiência

Desvio padrão obtido dos resultados dos participantes

Caso nenhuma das situações anteriores seja apropriada, o desvio padrão pode ser obtido a partir de uma estimativa robusta do desvio padrão dos resultados dos participantes.

Vantagens:

- Obtido diretamente dos dados do PT.

Desvantagem:

- Estimativas de desvio padrão podem variar, substancialmente, de rodada para rodada. Tornando impossível aos participantes monitorar o z score de uma rodada para outra;
- Não relacionado adequadamente aos critérios propostos.

Esta abordagem pela sua desvantagem não é recomendada pelo protocolo da IUPAC



Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Scores de ensaios de proficiência



Z-Scores

O score mais comum é o z-score:

$$z = \frac{x - x_a}{\sigma_p}$$
 onde x é o resultado de um participante, x_a é o valor atribuído

e σ_p é o desvio padrão da avaliação de proficiência.

O z-score é usualmente interpretado como a seguir:

$|z| \leq 2$ performance satisfatória (95% devem estar dentro);

$2 < |z| \leq 3$ performance questionável;

$|z| > 3$ performance insatisfatória (somente 0,3% fora);

A interpretação é baseada nas propriedades da distribuição normal.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Scores de ensaios de proficiência



Z-Scores exemplo

Ensaio de proficiência em amostras de contaminação de solo. Os participantes mediram a concentração de níquel em amostras de solo usando um procedimento de extração com aqua regia. O valor atribuído x_a foi consenso entre os participantes, como a média dos resultados. O desvio padrão para avaliação da proficiência σ_p , foi baseado na adequação os critérios propostos e estabelecido como 10% da média dos valores.

Ensaio de Proficiência na MQ

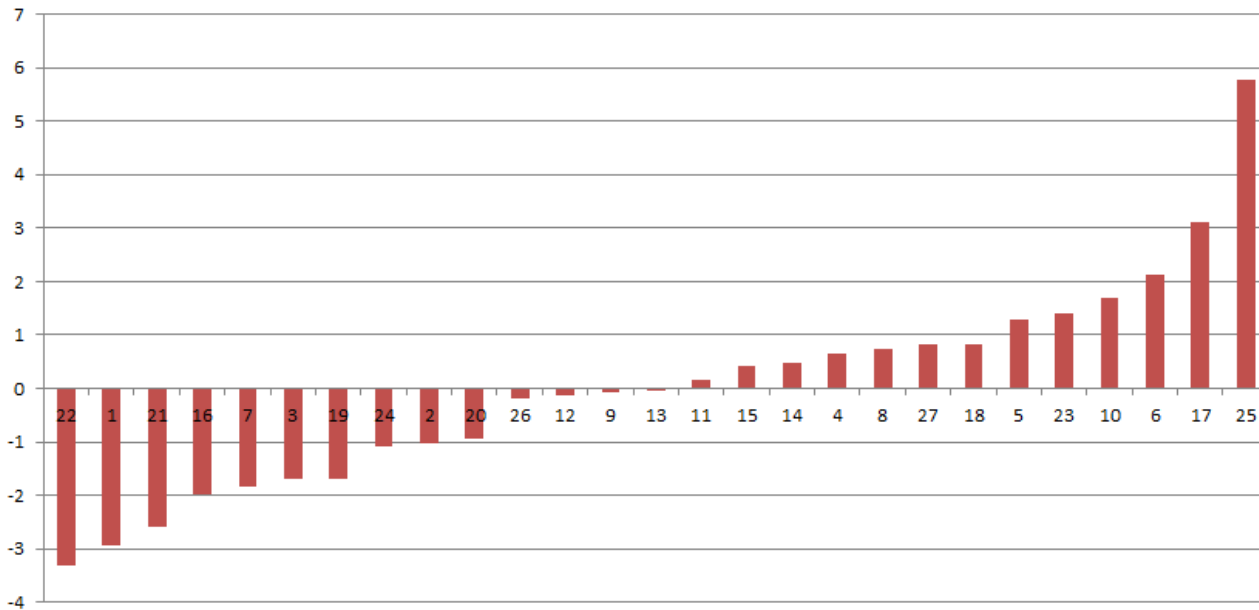
Cálculo dos scores em ensaios de PT

Scores de ensaios de proficiência

Z-Scores exemplo

Laboratório	Ni/mg kg-1	z - Score
1	140	-2,94855
2	178	-1,03459
3	165	-1,68936
4	211,3	0,642652
5	224	1,282319
6	241	2,138567
7	162,33	-1,82384
8	213	0,728277
9	197	-0,0776
10	232	1,685259
11	202	0,174234
12	196	-0,12797
13	198	-0,02724
14	208	0,476439
15	207,07	0,429597
16	159	-1,99157
17	260	3,095549
18	215	0,829012
19	165	-1,68936
20	180	-0,93385
21	147	-2,59598
22	133,1	-3,29609
23	226,4	1,403201
24	177,2	-1,07488
25	313,3	5,780137
26	195	-0,17834
27	214,9	0,823975
Média	198,540741	
DPp	19,8540741	

z - Score



Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Scores de ensaios de proficiência



Q-Scores

Uma alternativa de sistema de score é o Q-score

$Q = \frac{x - x_a}{x_a}$ onde x é o resultado de um participante, x_a é o valor atribuído.

É uma medida relativa que ao contrário do z-score não leva em conta um desvio padrão de referência. Em uma situação ideal sem erros sistemáticos a distribuição dos Q-scores estarão centrados em zero.

Como o Q-score não é baseado na adequação a um critério proposto, depende de um critério de aceitabilidade. Por exemplo os participantes ou organizador, pode estabelecer os critérios de aceitabilidade, percentual de desvio do valor atribuído.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Scores de ensaios de proficiência



Ações em função dos resultados de PT

Os laboratórios devem tomar atitudes, conforme requisitos da ISO/IEC 17025, caso tenha dois resultados consecutivos questionáveis, isto é $2 < |z| \leq 3$, ou nove resultados consecutivos de mesmo sinal.

Caso scores insatisfatórios sejam obtidos, há várias questões a serem consideradas:

- O desempenho geral dos laboratórios. Caso um grande número tenha obtido resultados insatisfatórios, o problema pode não estar no laboratório;
- A performance do método de ensaio. Os outros laboratórios usaram métodos com diferentes performances? O desvio padrão de avaliação da proficiência estava adequado?

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Scores de ensaios de proficiência



Ações em função dos resultados de PT

- O fator das amostras. O material usado para o PT estava adequado às operações normais do laboratório?
- Fatores de organização do PT. Quantos resultados foram utilizados para estabelecer o valor atribuído? Houve problemas na organização do PT?

Caso nenhuma das questões anteriores se aplique, o laboratório deve procurar por erros analíticos e não analíticos internos.

Exemplos de erros analíticos: Calibração incorreta do equipamento; incorreta diluição das amostras ou padrões; problemas de extração e limpeza das amostras; interferências; as características de performance do método de ensaio escolhido não se adequaram ao propósito; a performance dos equipamentos não estava otimizada.

Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Scores de ensaios de proficiência

Ações em função dos resultados de PT

Exemplos de erros não analíticos: Erros de cálculos; Erros de transcrição; Resultados reportados em unidades incorretas ou formato.



Ensaio de Proficiência na MQ

Cálculo dos scores em ensaios de PT

Scores de ensaios de proficiência



Scores acumulativos no monitoramento da performance

O monitoramento da performance ao longo do tempo pode ser feito usando-se parâmetros tais como:

RSZ rescaled sum of z-scores $RSZ = \sum_{i=1,n} \frac{z_i}{\sqrt{n}}$

SSZ sum of squared z-scores $SSZ = \sum_{i=1,n} z_i^2$ n = número de scores a serem combinados.

Bibliografia Principal do assunto:

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