



Ciências
ULisboa

Calibração
Ano lectivo 2017/2018

Qualidade em Análise Química

Mestrado em Química

Ricardo Bettencourt da Silva
[rjsilva@fc.ul.pt]



Programa

1. Conceitos introdutórios
2. Validação de procedimentos e Controlo da Qualidade de ensaios
3. Rastreabilidade e Incerteza da Medição

rjsilva@fc.ul.pt



1 Conceitos introdutórios

1.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

1.2 Definições e terminologia

- Exactidão
- Veracidade
- Erro sistemático
- Precisão
- Repetibilidade
- Reprodutibilidade
- Precisão intermédia
- Incerteza
- Mensuranda

rjsilva@fc.ul.pt



1 Conceitos introdutórios

1.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

A realização de um ensaio físico-químico envolve as seguintes etapas:

- 1) Desenvolvimento ou implementação do procedimento de ensaio:
 - i) Optimização do procedimento ou simplesmente da sua implementação;
- 2) Validação do procedimento de ensaio:
 - i) Recolha de dados do desempenho do procedimento fazendo variar as condições operacionais (operadores, equipamentos, etc.) e ambientais que podem afectar as medições;

Quando o laboratório só tem um equipamento e um operador, e só vai realizar o ensaio naquele dia, a validação do procedimento deve ser realizada em condições de repetibilidade.

- ii) Avaliação da adequação do desempenho observado do procedimento de ensaio tendo em conta o objectivo do ensaio;

rjsilva@fc.ul.pt

C

1 Conceitos introdutórios

1.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

A realização de um ensaio físico-químico envolve as seguintes etapas:

(...)

2) Validação do procedimento de ensaio:

(...)

ii) Avaliação da adequação do desempenho observado do procedimento de ensaio tendo em conta o objectivo do ensaio.

É possível objectivar os critérios de avaliação do desempenho do procedimento recorrendo a diversa informação:

- Legislação publicada sobre o desempenho do procedimento;
- Amplitude da especificação do produto analisado (exemplo: teor de substância activa de um medicamento entre 90 % e 110 % do teor declarado);
- Critério utilizado sectorialmente para a avaliação do desempenho dos laboratórios em testes de aptidão; etc.

rjsilva@fc.ul.pt

C

1 Conceitos introdutórios

1.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

(...)

- Legislação publicada sobre o desempenho do procedimento:

Exemplo:

N.º 206—5 de Setembro de 2001		DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A		5765	
MINISTÉRIO DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO					
Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro					
	Exatidão — Porcentagem do valor paramétrico (nota 1)	Precisão — Porcentagem do valor paramétrico (nota 2)	Limite de deteção — Porcentagem do valor paramétrico (nota 3)	Condições	Notas
Acrilamida				A controlar em função da especificação do produto.	
Alumínio	10	10	10		
Amónio	10	10	10		
Antimónio	25	25	25		
Arsénio	10	10	10		
Benz(a)pireno	25	25	25		
Benzeno	25	25	25		
Boro	10	10	10		
Bromatos	25	25	25		
Cádmio	10	10	10		
Cloretos	10	10	10		
Crómio	10	10	10		
Condutividade	10	10	10		
Cobre	10	10	10		
Cianetos	10	10	10		
1,2 dicloroetano	25	25	10		
Epicloridrina				A controlar em função da especificação do produto.	Nota 4.
Fluoretos	10	10	10		
Ferro	10	10	10		
Chumbo	10	10	10		
Manganés	10	10	10		

rjsilva@fc

C

1 Conceitos introdutórios

1.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

(...)

- Legislação publicada sobre o desempenho do procedimento:

Exemplo:

N.º 206 — 5 de Setembro de 2001 DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A 5765

MINISTÉRIO DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO

	Exactidão		Precisão		Limite de detecção	
	Percentagem do valor paramétrico (nota 1)		Percentagem do valor paramétrico (nota 2)		Percentagem do valor paramétrico (nota 3)	
Alumínio	10	10	10	10	10	
Amónio	10	10	10	10	10	
Antimónio	25	25	25	25	25	
Arsénio	10	10	10	10	10	
Benzo(a) pireno ..	25	25	25	25	25	
Cádmio	10	10	10	10	10	
Cianetos	10	10	10	10	10	
Cromo	10	10	10	10	10	
Cobalto	10	10	10	10	10	
Cobrem	10	10	10	10	10	
Copé	10	10	10	10	10	
1,2-dicloroetano ..	25	25	25	25	25	
Epictoridrina						Nota 4.
Fluoretos	10	10	10	10	10	A controlar em função da especificação do produto.
Ferro	10	10	10	10	10	
Chumbo	10	10	10	10	10	
Manganés	10	10	10	10	10	

rjsilva@fc

C

1 Conceitos introdutórios

1.1 Objectivo do controlo da qualidade dos ensaios

A realização de um ensaio físico-químico envolve as seguintes etapas:

(...)

- 3) Utilização do procedimento de ensaio apoiada num controlo da qualidade do ensaio,

Objectivo do controlo da qualidade do ensaio: Extrapolar as conclusões da validação ao dia do ensaio.

Crítérios usados no controlo da qualidade do ensaio: Baseados no desempenho do procedimento observado durante a validação.



rjsilva@fc.ul.pt



2 Parâmetros do desempenho do procedimento a controlar

2.1 Parâmetros de desempenho quantitativo

2.1.1 Métodos clássicos de análise

2.1.2 Métodos instrumentais de análise

rjsilva@fc.ul.pt



2 Parâmetros do desempenho do procedimento a controlar

2.1 Parâmetros de desempenho quantitativo

2.1.1 Métodos clássicos de análise

Exemplos de procedimentos de métodos clássicos de análise:

Métodos gravimétricos:

- Determinação do teor de sulfato em pirites;
- Determinação de sólidos suspensos totais em águas residuais;
- Determinação do teor de fibras em alimentos para animais.

Métodos volumétricos:

- Determinação da dureza total em água de consumo;
- Determinação da acidez total em vinho de mesa;
- Determinação do teor de cloretos em cimentos.

Habitualmente a validação de procedimentos de métodos clássicos de análise envolve a avaliação das seguintes características do procedimento de ensaio:

- 1) Selectividade (baseada no princípio físico-químico do ensaio);
- 2) Limiar analítico;
- 3) Precisão global da medição;
- 4) Exactidão/veracidade da medição;
- 5) Incerteza da medição.

rjsilva@fc.ul.pt

C

2 Parâmetros do desempenho do procedimento a controlar

2.1 Parâmetros de desempenho quantitativo

2.1.2 Métodos instrumentais de análise

Métodos instrumentais de análise mais comuns:

Métodos selectivos:

- 1) Métodos electroquímicos (ex.: potenciometria e polarografia);
- 2) Métodos espectrométricos (ex.: espectrometria de absorção molecular e espectrometria de emissão atómica com plasma).

Métodos separativos:

- 1) Electroforese (ex.: electroforese capilar);
- 2) Cromatografia (ex.: cromatografia iónica e cromatografia de fase gasosa com detecção de captura electrónica).

rjsilva@fc.ul.pt

C

2 Parâmetros do desempenho do procedimento a controlar

2.1 Parâmetros de desempenho quantitativo

2.1.2 Métodos instrumentais de análise

Habitualmente, a validação de procedimentos de métodos instrumentais de análise envolve a avaliação das seguintes características do procedimento de ensaio:

- 1) Selectividade;
- 2) Limiar analítico;
- 3) Linearidade da resposta instrumental;
- 4) Precisão global da medição;
- 5) Exactidão/veracidade global da medição;
- 6) Incerteza da medição.

Diferença em relação
à alínea 2.1.1

rjsilva@fc.ul.pt

C

2 Parâmetros do desempenho do procedimento a controlar

2.1 Parâmetros de desempenho quantitativo

Características do desempenho de procedimentos legisladas:

Exemplo:

N.º 206 — 5 de Setembro de 2001		DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A			5765	
MINISTÉRIO DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro		Exactidão — Porcentagem do valor paramétrico (nota 1)	Precisão — Porcentagem do valor paramétrico (nota 2)	Limite de detecção — Porcentagem do valor paramétrico (nota 3)	Condições	Notas
Acrilamida					A controlar em função da especificação do produto.	
Alumínio						
Amónio						
Antimónio						
Arsénio						
Benzo(a) pireno						
Benzeno						
Boro						
Bromatos						
Cádmio						
Cloretos						
Crómio						
Condutividade						
Cobre	10	10	10			
Cianetos	10	10	10			
1,2-dicloroetano	25	25	10			Nota 4.
Epictioridrina					A controlar em função da especificação do produto.	
Fluoretos	10	10	10			
Ferro	10	10	10			
Chumbo	10	10	10			
Manganés	10	10	10			

Definir Requisitos de Desempenho Quantitativo do Procedimento

C

2 Parâmetros do desempenho do procedimento a controlar

2.1 Parâmetros de desempenho quantitativo

Características do desempenho de procedimentos legisladas:

Exemplo:

N.º 206 — 5 de Setembro de 2001		DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A			5765	
MINISTÉRIO DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro		Exactidão/ veracidade	Precisão	Limite de detecção	Condições	Notas
		Exactidão — Porcentagem do valor paramétrico (nota 1)	Precisão — Porcentagem do valor paramétrico (nota 2)	Limite de detecção — Porcentagem do valor paramétrico (nota 3)		
Acrilamida					A controlar em função da especificação do produto.	
Alumínio	10	10	10			
Amónio	10	10	10			
Antimónio	25	25	25			
Arsénio	10	10	10			
Benzo(a) pireno	25	25	25			
Benzeno	25	25	25			
Boro	10	10	10			
Bromatos	25	25	25			
Cádmio	10	10	10			
Cloretos	10	10	10			
Crómio	10	10	10			
Condutividade	10	10	10			
Cobre	10	10	10			
Cianetos	10	10	10			
1,2-dicloroetano	25	25	10			Nota 4.
Epictioridrina					A controlar em função da especificação do produto.	
Fluoretos	10	10	10			
Ferro	10	10	10			
Chumbo	10	10	10			
Manganés	10	10	10			

C

2 Parâmetros do desempenho do procedimento a controlar

2.1 Parâmetros de desempenho quantitativo

Características do desempenho de procedimentos legisladas:

Exemplo:

Exactidão/
veracidade

Precisão

Limite de
deteccção

N.º 206 — 5 de Setembro de 1991 DIÁRIO DA REPÚBLICA — 1.ª SÉRIE — A 5765

MINIST	Exactidão	Precisão	Limite de deteção	Notas
	— Porcentagem do valor paramétrico (nota 1)	— Porcentagem do valor paramétrico (nota 2)	— Porcentagem do valor paramétrico (nota 3)	
Alumínio	10	10	10	Nota 4. A controlar em função da especificação do produto.
Amónio	10	10	10	
Antimónio	25	25	25	
Arsénio	10	10	10	
Benzo(a) pireno . .	25	25	25	
Cádmio	10	10	10	
Cloreto	10	10	10	
Crómio	10	10	10	
Condutividade	10	10	10	
Cobre	10	10	10	
Cianeto	10	10	10	
1,2 dicloroetano	25	25	10	
Epícloridrina				
Fluoretos	10	10	10	
Ferro	10	10	10	
Chumbo	10	10	10	
Manganés	10	10	10	