



3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

- 3.1 Análise de brancos
- 3.2 Análises replicadas
- 3.3 Análise de amostras fortificadas
- 3.4 Controlo da qualidade dos limites de detecção e/ou quantificação
- 3.5 Controlo da Linearidade
- 3.6 Cartas de Controlo e Aceitação

rjsilva@fc.ul.pt



3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

Controlo interno da qualidade: Acções de CQ cuja implementação depende apenas da vontade e meios do laboratório, e não de um factor externo [2].

Controlo externo da qualidade: Acções de CQ efectuadas pelo laboratório, mas cuja realização depende de uma intervenção (ou participação) exterior ao laboratório [2].

Tendo em conta que os critérios usados no controlo da qualidade dos ensaios são função do desempenho observado na validação do procedimento de ensaio, as seguintes sublíneas dividem-se em:
1) Validação e 2) Controlo da qualidade

2 – Validação de Resultados em Laboratórios Químicos; Guia Relacre nº 3; Edição 1; Janeiro 1996.

rjsilva@fc.ul.pt

C

3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.1 Análise de brancos

A análise de brancos é usada para despistar contaminações nos ensaios. Em titulações inversas também permitem controlar os títulos das soluções usadas.

3.1.1 Validação

Avaliar a frequência da ocorrência de contaminações usando critério 3.1.2.

3.1.2 Controlo da qualidade

- Critério de aceitação

- Teor de analito no ensaio branco menor que o limite de detecção, LD (menor quantidade de analito que se distingue da resposta sem analito);
- Quando as determinações são realizadas bem acima do LD, podem aceitar-se teores nos ensaios branco mais elevados (teores menores que 1/20 do teor da amostra);
- Cartas de controlo em que o limite superior deve respeitar i) ou ii).

rjsilva@fc.ul.pt

C

3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.1 Análise de brancos

(...)

3.1.2 Controlo da qualidade

- Frequência do controlo

- Por série de análises;
- Quando habitualmente as amostras não têm analito, esta frequência pode ser alargada (exemplo: de 4 em 4 séries de análises se forem realizadas mais de 4 séries de análises por mês).

Quando se reduz a frequência do controlo → sempre que é observado um desvio aumenta o período considerado na avaliação de repercussões...



rjsilva@fc.ul.pt



3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.2 Análises replicadas

3.2.1 Validação

Na sequência da validação do procedimento deve provar-se que a repetibilidade e a precisão intermédia estimadas são adequadas ao objectivo do ensaio.

- A repetibilidade é quantificada pelo desvio padrão: s_r ;
- A precisão intermédia é quantificada pelo desvio padrão: s_{pi} .

Estas medidas de imprecisão podem ser estimadas de diferentes formas:

- 1) Análise replicada de um item (amostra ou item de referência) homogéneo [replicados gerados numa escala de tempo adequada];
- 2) Considerando a dispersão de medições replicadas de diversos itens [replicados, de cada item, gerados numa escala de tempo adequada](...)

rjsilva@fc.ul.pt



3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.2 Análises replicadas

3.2.1 Validação

Estas medidas de imprecisão podem ser estimadas de diferentes formas:

(...)

- 2) Considerando a dispersão de medições replicadas de diversos itens em que cada item é analisado as mesmas n vezes.

$$s_r \text{ ou } s_{pi} = \sqrt{\sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2 / t(n-1)}$$

t - número de itens analisados n vezes;

y_{jk} - resultado replicado k (k varia de 1 a n) do item j (j varia de 1 a t);

\bar{y}_j - média aritmética dos resultados de n ensaios realizados sobre o item j .

Recomenda-se que $t(n-1)$ seja pelo menos igual a 15.

rjsilva@fc.ul.pt



3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.2 Análises replicadas

3.2.1 Validação

Estas medidas de imprecisão podem ser estimadas de diferentes formas:

(...)

2) Considerando a dispersão de medições replicadas de diversos itens. Caso o número de réplicas varie com o item analisado pode-se calcular o desvio padrão agrupado (“pooled”):

$$s_r \text{ ou } s_{pi} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^t (n_j - 1) s_j^2}{\sum_{j=1}^t (n_j - 1)}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2 + \dots + (n_t - 1) s_t^2}{n_1 + n_2 + \dots + n_t - t}}$$

t - número de itens analisados;

s_j - desvio padrão nas n_j réplicas da análise da amostra j ($j=1$ a t);

Recomenda-se que $\sum(n_j - 1)$ seja pelo menos igual a 15.

rjsilva@fc.ul.pt



3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.2 Análises replicadas

3.2.2 Controlo da qualidade

- Critério de aceitação

i) Considerando a lei de propagação de desvios padrão: O desvio padrão da diferença entre dois resultados é $\sqrt{2}$ maior que o desvio padrão dos resultados individuais. Desta forma, a diferença entre dois resultados com o desvio padrão σ é menor que $1,96\sqrt{2}\sigma = 2,77\sigma$ para 95 % das diferenças geradas.



$r = 2,8 \sigma_r$ - Limite de repetibilidade;

$PI = 2,8 \sigma_{pi}$ - Limite de precisão intermédia.

(...)

rjsilva@fc.ul.pt



3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.2 Análises replicadas

- Critério de aceitação (do controlo da qualidade)

i) (...)

Quando o critério anterior não é aceite, é necessário investigar os resultados. Neste caso, suspeita-se que um dos valores é aberrante.



International
Organization for
Standardization

A Norma ISO 5725-6 propõe uma metodologia para a avaliação de replicados e determinação do resultado final

Esta abordagem só é aplicável a procedimentos com precisão conhecida. A ISO 5725 propõe que estas avaliações sejam realizadas com um nível de probabilidade de 95 %.

Nalguns casos, pode ser aconselhável repetir todos os ensaios!

Esta metodologia é baseada no conhecimento da “Amplitude Crítica” (CR – “Critical Range”) de resultados replicados considerando um nível de probabilidade de 95%.

rjsilva@fc.ul.pt



3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.2 Análises replicadas

- Critério de aceitação (do controlo da qualidade): i) (...)

A Amplitude Crítica de n replicados para um nível de confiança de 95 % [$CR_{0,95}(n)$] é a amplitude ($x_{\max} - x_{\min}$) que majora 95% das amplitudes geradas por replicados associado a uma distribuição Normal.

$$CR_{0,95}(n) = f(n) \times \sigma$$

Desvio padrão da
repetibilidade,
precisão intermédia ou
reprodutibilidade

rjsilva@fc.ul.pt

C

3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.2 Análises replicadas

- Critério de aceitação (do controlo da qualidade): i) (...)

Número de replicados

n	$f(n)$	n	$f(n)$
2	2,8	15	4,8
3	3,3	20	5,0
4	3,6	25	5,2
5	3,9	30	5,3
6	4,0	35	5,4
7	4,2	40	5,5
8	4,3	45	5,6
9	4,4	50	5,6
10	4,5	100	6,1

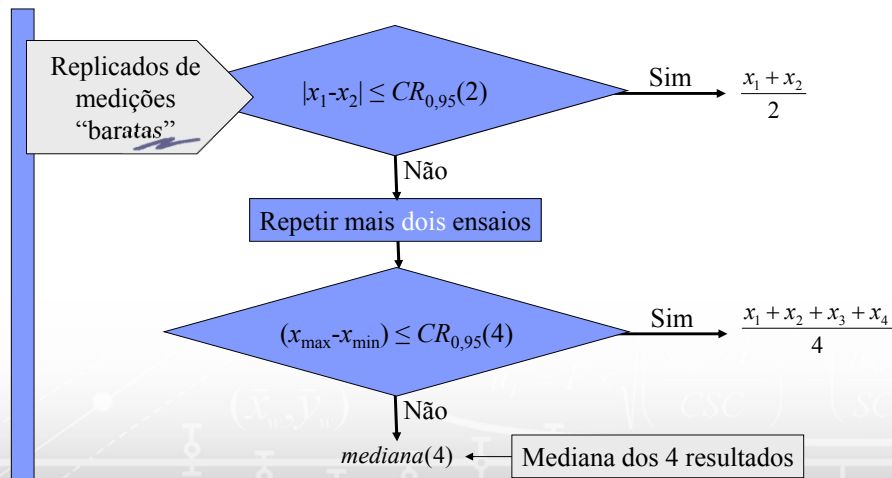
rjsilva@fc.ul.pt

C

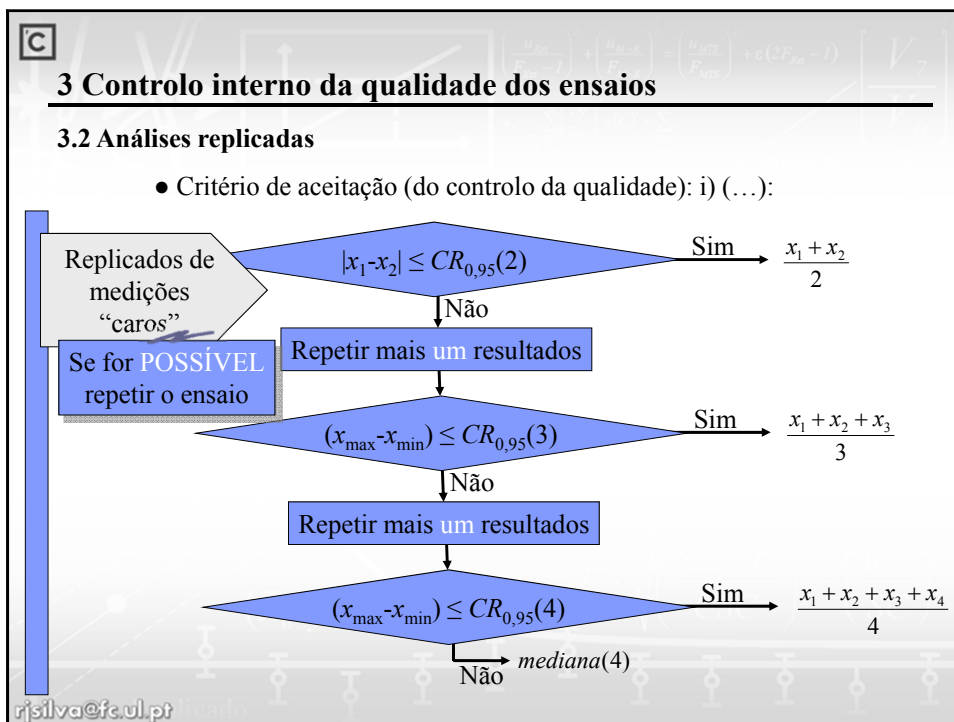
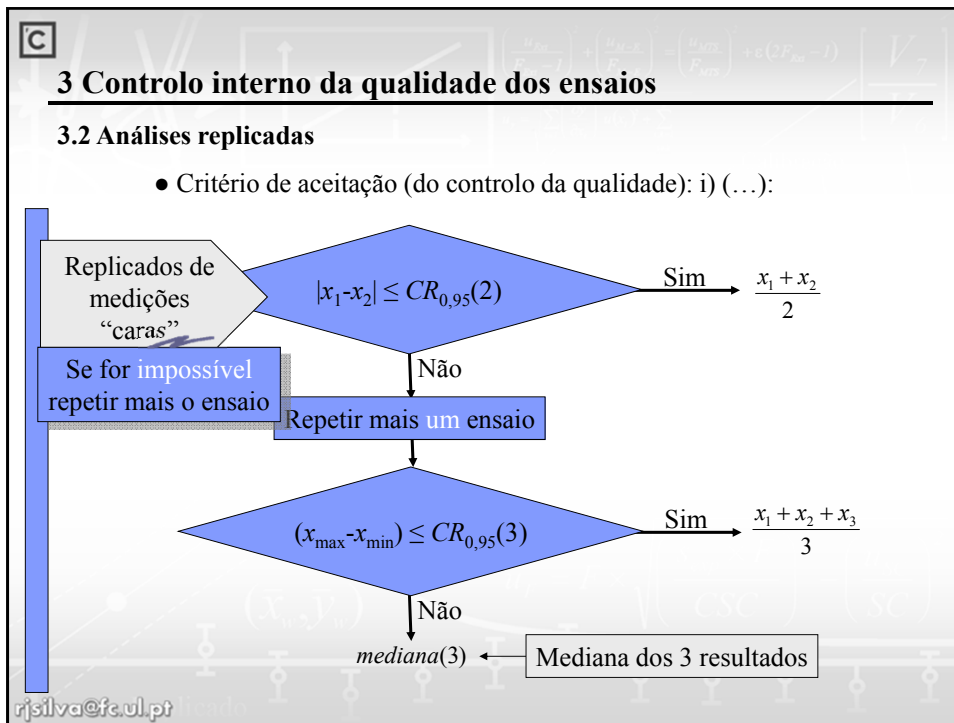
3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.2 Análises replicadas

- Critério de aceitação (do controlo da qualidade): i) (...):



rjsilva@fc.ul.pt





3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.2 Análises replicadas

- Critério de aceitação (do controlo da qualidade): i) (...):

Por vezes começa-se a caracterizar a amostra em triplicado...

Usar a Tabela de $f(n)$ vs. $n...$

A metodologia de “progressão” dos ensaios replicados deve estar descrita num procedimento de ensaio.

Esta metodologia é aplicável a replicados gerados em condições de repetibilidade, precisão intermédia ou reprodutibilidade

Se o critério anterior não for aceite com frequência deve-se rever a estimativa de $\sigma!$ (análise de tendências).

Idealmente, o relatório de ensaio deve referir o número de resultados considerados e se foi reportada a mediana.

rjsilva@fc.ul.pt



3 Controlo interno da qualidade dos ensaios

3.2 Análises replicadas

3.2.2 Controlo da qualidade

- Critério de aceitação

(...)

ii) Carta de controlo de amplitudes (alínea 3.6).

- Frequência do controlo

i) Um ensaio replicado por série de análises;

ii) Quando habitualmente as amostras não têm analito, esta frequência pode ser alargada (exemplo: sempre que a amostra apresentar teores quantificáveis).

Neste caso, a precisão global da medição deve ser monitorizada através da análise de itens de referência (...)

rjsilva@fc.ul.pt