

MELHORIA DA QUALIDADE NOS RESULTADOS ANALÍTICOS ATRAVÉS DA PARTICIPAÇÃO EM TESTES DE PROFICIÊNCIA

João Cristiano Ulrich, Jorge Eduardo de Souza Sarkis

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA
Laboratório de Caracterização Química – LCQ
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – São Paulo, Brasil

Resumo: Normalmente a validade de resultados analíticos é monitorada utilizando-se de alguns procedimentos que incluem a condução correta dos ensaios, o uso de métodos validados, testes de proficiência e o uso de materiais de referência. A participação em testes de proficiência fornece aos laboratórios uma maneira de avaliar e demonstrar a confiabilidade nos dados que estão produzindo. A comparação dos resultados obtidos com outros laboratórios, pode prover quais ações corretivas são necessárias a fim de orientar e aprimorar os dados analíticos emitidos. A finalidade do presente trabalho é descrever a participação do Laboratório de Caracterização Química (LCQ), do Ipen, no teste de proficiência de determinação de mercúrio total em amostras de peixe, organizado pela Agência Canadense de Inspeção de Alimentos (Canadian Food Inspection Agency). Os resultados mostraram que a comparação dos valores obtidos no LCQ com aqueles informados está satisfatória, segundo avaliação do órgão provedor, por outro lado, o LCQ constatou que o erro percentual, entre os valores, aumenta com o aumento da concentração de mercúrio presente nas amostras.

Palavras chave: teste de proficiência, química analítica, mercúrio.

1. INTRODUÇÃO

Teste de proficiência é definido como a determinação do desempenho dos ensaios de um laboratório através de comparações interlaboratoriais^[1]. A participação em comparações interlaboratoriais é parte fundamental do Controle da Qualidade para qualquer laboratório analítico.

A norma NBR/ISO IEC 17025^[2], no item 5.9, estabelece que um dos procedimentos para assegurar a garantia da qualidade nos resultados de ensaio é a participação em programas de intercomparação laboratorial ou de ensaios de proficiência. A

participação pode monitorar a validade dos ensaios realizados e tendências podem ser detectáveis.

Normalmente, é reconhecido que para um método de ensaio ser “completamente validado”, o método deve ter sido submetido a um teste de proficiência, pois dessa forma as características do mesmo podem ser avaliadas. Quando os resultados são emitidos por um único laboratório isto pode refletir uma interpretação singular ou execução do método por protocolo e este estar sujeito à variabilidade. Por outro lado, quando os resultados são comparados entre alguns laboratórios a variabilidade pode ser discriminada se é do tipo randômica, sistemática ou metodológica.

O Laboratório de Caracterização Química (LCQ) participa do teste de proficiência organizado pelo governo do Canadá, através da Agência Canadense de Inspeção de alimentos, desde fevereiro de 2003 com o objetivo de comparar seus resultados, e realizar uma avaliação da precisão e da exatidão do método proposto e ainda verificar quais ações são necessárias para aprimorar a metodologia.

O exercício a ser executado sempre constitui das seguintes fases: o recebimento da amostra com esclarecimentos através de documento; processamento e análise; envio dos resultados através de formulário específico e finalmente, recebimento do relatório final com avaliação dos resultados.

Após o recebimento do relatório final pelo laboratório, este verifica quais dados apresentaram bom desempenho e quais não apresentaram. Nessa análise crítica são estudadas e indicadas as prováveis causas dos desvios apresentados.

2. PLANEJAMENTO PARA PARTICIPAÇÃO DO TESTE DE PROFICIÊNCIA

Quando o Governo do Canadá convidou alguns laboratórios para participar de um teste de proficiência de determinação de mercúrio total em amostras de

peixe, o LCQ prontamente se submeteu à aprovação do provedor e sendo aceito iniciou os preparativos para o recebimento das primeiras amostras.

Em fevereiro de 2003, o LCQ recebia e iniciava a determinação de mercúrio total em quatro amostras. Os métodos de digestão e de determinação não foram indicados pelo provedor, apenas deveriam ser descritos na emissão final dos resultados. A única orientação do provedor era que os resultados fossem enviados em triplicata e as amostras analisadas em dois diferentes dias.

2.1. Validação da metodologia no LCQ

No LCQ a validação dos métodos aplicados nas determinações segue as orientações do INMETRO^[3].

Validar um método é a comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específicos pretendidos foram atendidos^[3].

Para avaliar a exatidão do método de determinação de mercúrio total em peixes o LCQ utiliza o material de referência designado como “Dorm-2 – dogfish muscle”, fornecido por National Research Council Canada. O valor certificado para o elemento mercúrio no material é de $4,64 \pm 0,26$, sendo que o valor médio obtido pelo LCQ é igual a $4,61 \pm 0,43$ ^[4].

2.2. Preparação dos materiais de laboratório e do equipamento

Com o objetivo de manter a qualidade nos ensaios realizados e cumprir plenamente o prazo e as orientações do órgão provedor do teste de proficiência, algumas atividades são essenciais tais como, limpeza dos frascos que acondicionam as amostras digeridas, em quantidade e qualidade requeridas, preparação dos reagentes específicos para realização das medidas, preparação das soluções da curva analítica, elaboração do método de análise através do software do equipamento, fornecendo os parâmetros necessários e checando o sinal de resposta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O LCQ participou de todas as etapas (rodadas) do teste de proficiência realizadas até o momento. Foram obtidos valores médios de 24 amostras, analisadas em triplicata, por meio da técnica de espectrofotometria de absorção atômica com sistema de injeção em fluxo e geração de vapor frio (FIA-CV-AAS).

O provedor do teste de proficiência fornece juntamente com o relatório final o valor esperado de cada amostra e a avaliação do laboratório participante.

A tabela 1, apresenta as etapas do teste de proficiência realizadas, discriminando os valores

obtidos de concentração das amostras analisadas pelo LCQ e os fornecidos pelo provedor.

Tabela 1. Etapas do teste de proficiência com os valores obtidos de concentração das amostras analisadas e os valores informados pelo provedor.

Etapa	amostras	Concentração obtida no LCQ ($\mu\text{g g}^{-1}$) média \pm desvio padrão	Concentração informada ($\mu\text{g g}^{-1}$) média \pm desvio padrão
1	1	$0,307 \pm 0,016$	$0,305 \pm 0,040$
	2	$0,628 \pm 0,031$	$0,603 \pm 0,081$
	3	$0,647 \pm 0,029$	$0,525 \pm 0,073$
	4	$1,473 \pm 0,122$	$1,236 \pm 0,190$
2	1	$0,243 \pm 0,025$	$0,207 \pm 0,027$
	2	$0,472 \pm 0,035$	$0,375 \pm 0,045$
	3	$0,604 \pm 0,045$	$0,550 \pm 0,062$
	4	$0,983 \pm 0,086$	$0,849 \pm 0,135$
3	1	$0,262 \pm 0,017$	$0,299 \pm 0,047$
	2	$0,484 \pm 0,030$	$0,523 \pm 0,068$
	3	$0,895 \pm 0,046$	$0,817 \pm 0,119$
	4	$1,086 \pm 0,129$	$1,217 \pm 0,174$
4	1	$0,292 \pm 0,031$	$0,289 \pm 0,048$
	2	$0,366 \pm 0,018$	$0,385 \pm 0,063$
	3	$0,496 \pm 0,022$	$0,467 \pm 0,080$
	4	$0,905 \pm 0,046$	$0,810 \pm 0,140$
5	1	$0,341 \pm 0,028$	$0,303 \pm 0,049$
	2	$0,590 \pm 0,080$	$0,502 \pm 0,090$
	3	$0,648 \pm 0,049$	$0,561 \pm 0,081$
	4	$0,944 \pm 0,113$	$0,838 \pm 0,105$
6	1	$0,331 \pm 0,036$	$0,301 \pm 0,044$
	2	$0,454 \pm 0,058$	$0,431 \pm 0,054$
	3	$0,655 \pm 0,101$	$0,501 \pm 0,069$
	4	$0,993 \pm 0,121$	$0,851 \pm 0,110$

Como pode se observar a faixa de concentração de mercúrio total existente nas amostras foi ampla, variando de $0,207$ a $1,236 \mu\text{g g}^{-1}$ (concentração informada).

A figura 1, apresenta a comparação dos resultados obtidos no LCQ com aqueles informados pelo provedor, para todas as amostras analisadas.

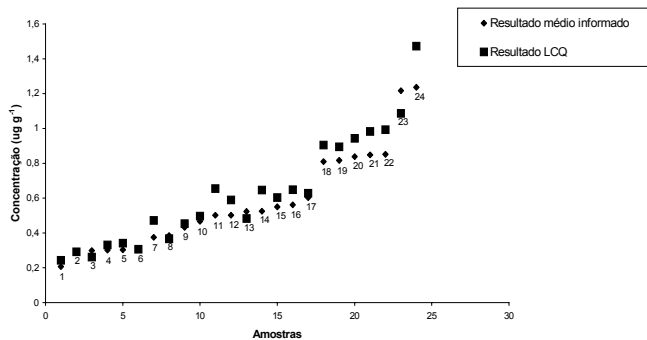


Fig. 1. Comparação de valores obtidos e valores informados, das concentrações de mercúrio total nas amostras.

Verifica-se, através da figura 1, que existe um aumento da variação para a comparação dos resultados obtidos pelo LCQ com os informados quando a concentração das amostras aumenta. Este fato pode ser confirmado através da figura 2, que mostra a variação do erro percentual, com os resultados obtidos no LCQ e aqueles informados pelo provedor, para todas as amostras analisadas. Erro, segundo o VIM^[5] é o resultado de uma medição menos o valor verdadeiro do mensurando.

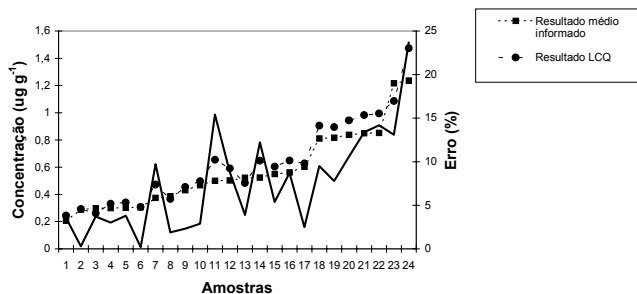


Fig. 2. Relação do erro percentual com os valores obtidos de concentração no LCQ e os informados.

No relatório final organizado pelo provedor, é informado o valor do z-score, para cada amostra, com o objetivo de avaliar se o valor do laboratório está de acordo com o tratamento estatístico realizado e portanto se há compatibilização de resultados. Segundo o provedor, se o valor de z-score, em módulo, estiver menor ou igual a 2, os resultados são considerados satisfatórios. A figura 3, apresenta os valores de z-score em relação aos valores de concentração das amostras obtidos pelo laboratório e os informados.

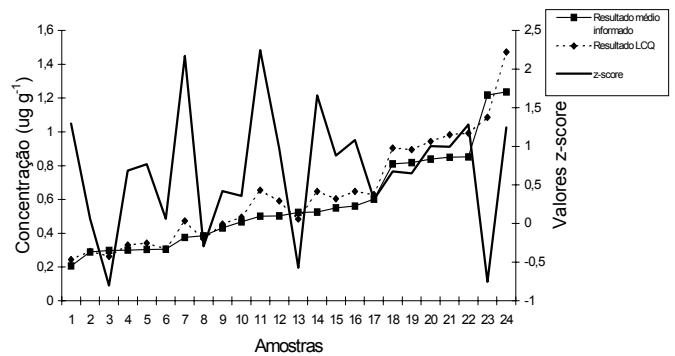


Fig. 3. Relação dos valores de z-score com os valores obtidos de concentração e os informados.

Verifica-se que dos 24 valores de z-score, apenas dois deles apresentaram resultados acima do valor igual a 2, sendo portanto os mesmos classificados como “questionável”. Porém, não há qualquer relação com o aumento ou diminuição do valor de concentração das amostras, pois os valores de z-score foram de 2,170 e 2,245 para valores de concentração iguais a 0,375 e 0,501 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Enquanto que para valores de concentração acima de 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$, os valores de z-score ficaram na faixa de -0,76 a 1,28.

Os valores de desvio padrão obtidos pelo LCQ quando comparados com a média dos resultados dos outros laboratórios, informada no relatório final, se mostraram satisfatórios pois na faixa de concentração de 0,2 a 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Hg o desvio padrão no LCQ foi de 4,4 a 15,4% enquanto que a média dos laboratórios foi de 11,3 a 17,9%. Na faixa de concentração de 0,6 a 1,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Hg o desvio padrão no LCQ foi de 4,5 a 12,2 enquanto que a média dos laboratórios foi de 12,5 a 17,3%.

4. CONCLUSÕES

A participação no teste de proficiência pelo LCQ trouxe inúmeras vantagens, dentre as quais pode-se citar: validação completa do método desenvolvido, experiência em participação de teste de proficiência com esta matriz, treinamento dos analistas, desenvolvimento do cálculo de incertezas para esta metodologia, estudo da estabilidade de soluções de mercúrio e estudo dos parâmetros envolvidos. Porém, conclui-se que a participação deve ser rotineira e a efetividade do processo deve ser avaliada a longo prazo, pois o conhecimento completo do método proposto e a discriminação da variabilidade em randômica, sistemática (estudo da variação do fluxo de gás, calibração do equipamento, verificação de efeitos da alimentação elétrica) ou metodológica (alteração do tempo e temperatura de digestão da amostra, teste de recipiente para digestão) somente foi possível após a obtenção de vários resultados. A relação existente entre o aumento do erro percentual com o aumento da concentração de mercúrio nas

amostras pode estar relacionado com o aumento de gordura nos tecidos ou a outras características das amostras. Este fato está sendo alvo de novos estudos no laboratório.

REFERÊNCIAS

- [1] ISO/IEC guide 43-1 – Proficiency testing by interlaboratory comparisons – part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. 1997.
- [2] NBR ISO/IEC 17025 – Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. ABNT, Rio de Janeiro, jan 2001.
- [3] DOQ-CGCRE-008 – Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. INMETRO, Rio de Janeiro, março 2003.
- [4] J.C. Ulrich, J.E.S. Sarkis, H.M. Shihomatsu, M.A. Hortelani, "Estimativa da incerteza associada à determinação do teor de mercúrio em amostras de peixes por absorção atômica", *Metrologia-2003*, setembro 1-5, Recife, Pe, 2003.
- [5] Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia (VIM). 2ª edição, SENAI/DN/INMETRO, 2000.

João Cristiano Ulrich, Laboratório de Caracterização Química, Centro de Química e Meio Ambiente-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares(IPEN), Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo-Brasil, Tel. (11) 3816-9308, Fax (11) 3816-9308, jculrich@ipen.br.

Jorge Eduardo de Souza Sarkis, Laboratório de Caracterização Química, Centro de Química e Meio Ambiente-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares(IPEN), Tel. (11) 3816-9317, Fax (11) 3816-9322, jesarkis@ipen.br