

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE**

**Programa Interlaboratorial: Proposta de  
Modelo para Interpretação de Resultados de  
Análises Químicas.**

Autor: José Carlos Olivieri  
Orientador: Dr. Ademir José Petenate

08/2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Ol4p                      Olivieri, José Carlos  
                                Programa interlaboratorial: proposta de modelo para  
                                interpretação de resultados de análises químicas / José  
                                Carlos Olivieri.-- Campinas, SP: [s.n.], 2004.

                                Orientador: Ademir José Petenate.  
                                Dissertação (mestrado profissional) - Universidade  
                                Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia  
                                Mecânica.

                                1. Estatística. 2. Confiabilidade. 3. Metodologia. I.  
                                Petenate, Ademir José. II. Universidade Estadual de  
                                Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.  
                                Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE**

# **Programa Interlaboratorial: Proposta de Modelo para Interpretação de Resultados de Análises Químicas.**

Autor: José Carlos Olivieri  
Orientador: Dr. Ademir José Petenate

Curso: Curso de Mestrado Profissional em Engenharia Mecânica  
Área de Concentração: Gestão da Qualidade Total

Trabalho Final de Mestrado Profissional apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre Profissional em Qualidade/ Gestão da Qualidade Total.

Campinas, 2004  
S.P. - Brasil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE**

**Trabalho Final de Mestrado Profissional**

**Programa Interlaboratorial: Proposta de  
Modelo para Interpretação de Resultados de  
Análises Químicas.**

Autor: José Carlos Olivieri  
Orientador: Dr. Ademir José Petenate

---

**Prof. Dr. Ademir José Petenate - Presidente**  
**Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP**

---

**Prof. Dr. Reinaldo Charnet**  
**Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP**

---

**Prof. Dr. Sérgio Tonini Button**  
**Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP**

**Campinas, 17 de agosto de 2004**

**Dedicatória:**

À lembrança de minha mãe

## **Agradecimentos**

A meus queridos pais, Primo e Nair, por todo o apoio prestado ao longo de toda a minha vida.

A minha esposa e meus filhos pelo sacrifício, abnegação e paciência durante minhas horas de estudo e de digitação para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos aqueles que direta ou indiretamente permitiram que minhas idéias fossem articuladas de modo a se tornarem uma proposta concreta nesta área de confiabilidade metrológica.

Às empresas que me convidaram e ainda me convidam como consultor para assuntos sobre confiabilidade metrológica e principalmente para o desenvolvimento de seus programas interlaboratoriais, pois é nesse ambiente que verifico cada vez mais a necessidade de melhoramento contínuo nos métodos utilizados para a interpretação de resultados.

Ao empenho e as idéias de dois grandes amigos que se tornaram parte integrante deste trabalho: MSc. José Carlos de Castro Waeny e Engenheiro José Roberto Góes.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ademir José Petenate, o reconhecimento pelo apoio e incentivo não somente ao trabalho de pesquisa, mas, principalmente, durante o curso de Mestrado em Qualidade.

Aos meus amigos e familiares que sempre estiveram interessados e dispostos a auxiliar-me durante esses anos de estudante na pós-graduação.

Finalmente, mas tão importante, agradeço a Ele, nosso Pai Maior, por ter me dado a oportunidade de realizar esse trabalho.

José Carlos Olivieri

**É possível estarmos certos apesar de estarmos errados?**

## **Resumo**

**OLIVIERI, José Carlos, *Programa Interlaboratorial. Proposta de Modelo para Interpretação de Resultados de Análises Químicas*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 133 p. Trabalho Final de Mestrado Profissional.**

O presente trabalho pretende, a partir de um estudo de relacionamento entre análise bivariada, variabilidade aceitável e erros sistemáticos e aleatórios, propor um modelo para a interpretação de resultados de análises químicas em programas interlaboratoriais. A opção da apresentação final na forma gráfica foi escolhida, pois com o uso de gráficos não são necessários maiores conhecimentos de matemática e estatística por parte dos participantes do programa interlaboratorial. Existem diversos modelos atualmente em uso, no entanto, eles se baseiam em variabilidade obtida como consenso entre os participantes. O modelo proposto leva em consideração a variabilidade aceitável permitindo identificar e diferenciar os laboratórios com bom desempenho, daqueles que necessitam melhorar a qualidade de suas medições. Evita ainda as distorções nas interpretações de resultados apresentadas por outros modelos. O modelo fornece, também, um grande número de informações, associadas aos erros de caráter sistemáticos ou aleatórios, de modo a direcionar os esforços dos participantes para as ações corretivas e preventivas a serem tomadas.

### ***Palavras Chave***

**Programa Interlaboratorial, Elipse de Confiança, Variabilidade Aceitável, Erros Sistemáticos, Erros Aleatórios.**

## **Abstract**

**OLIVIERI, José Carlos, *Interlaboratory Program. A Model to Interpretation of Chemicals Analysis Results*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 133 p. Trabalho Final de Mestrado Profissional.**

From a study relating bivariate analysis, acceptable variability and systematic and random errors, this work intends to propose a model to the interpretation of the results of chemicals analysis in an interlaboratory program. The option for a graphical final presentation was chosen because using graphics, it is not necessary high knowledge on mathematics and statistics by the laboratories people, who are participating in the interlaboratory program. Nowadays, several models that work within participants consensus variability and presents some distortions are been used. The model, in development, makes considerations about acceptable variability, avoid distortions in the interpretation of the results, identifying and showing the differences between laboratories with good performance and those which need to improve the quality of its measurements.. This model in development also give us a great number of informations concerning systematic and random errors, so that they can direct the participant's efforts in the corrective and preventive actions to be taken.

### ***Key Words***

**Interlaboratory Programs, Confidence Elypsis, Acceptable Variability, Systematic Error, Random Error.**

## Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
Nomenclatura	vi
1 Introdução	1
1.1 Histórico	1
1.2 Programa Interlaboratorial	3
1.3 Objetivo deste trabalho	4
2 Metodologias Utilizadas Atualmente	5
2.1 Interpretação de Resultados	5
2.2 Método de Youden	8
2.3 Método Tradicional da Elipse de Confiança	13
2.4 Variabilidade Aceitável	31
2.5 Erros Sistemáticos, Aleatórios e Ocasionais	39
3 Proposição de Novo Modelo – Elipse de Confiança Aceitável	44
3.1 Introdução	44
3.2 Metodologia para obtenção da Elipse de Confiança Aceitável	45
3.3 Simulação de um Programa Interlaboratorial, utilizando o modelo proposto	54
3.4 Associação das fontes de erros sistemáticos e aleatórios á configuração da elipse de confiança aceitável	56
3.5 Critério proposto para estabelecimento de limites entre tipos de erros	58

3.6 Interpretação final dos resultados	67
4 Resultados e Comentários	69
5 Conclusão	82
5.1 Conclusão sobre a Elipse de Confiança Aceitável	82
5.2 Vantagens	82
5.3 Desvantagens	83
Referências Bibliográficas	84

## Lista de Figuras

Figura 2.2.1 - Youden “par de amostras”.	12
Figura 2.3.1 - Grau de dependência entre duas variáveis.	15
Figura 2.3.2 - Intervalos de Confiança e Região de Confiança.	16
Figura 2.3.3 - Configuração Geral da Elipse de Confiança.	17
Figura 2.3.4 - Elipse de Confiança (Pares de pontos).	22
Figura 2.3.5 - Elipse de confiança final.	23
Figura 2.3.6 - Elipse de confiança – Primeiro cálculo e construção.	25
Figura 2.3.7 - Elipse de confiança – Segundo cálculo e construção.	25
Figura 2.3.8 - Elipse de confiança – Terceiro cálculo e construção.	26
Figura 2.3.9 - Elipse de confiança – Quarto cálculo e construção (Final).	27
Figura 2.3.10 - Elipse de confiança; alternativas (1) e (2) do critério de eliminação dos dispersos e os quatro quadrantes.	28
Figura 2.4.1 - Curva de Horwitz.	35
Figura 2.4.2 - Curva de Horwitz (linearizada).	36
Figura 2.4.3 - Curva de Horwitz - Thompson (linearizada).	38
Figura 2.5.1 - Fontes de erros de caráter sistemático.	40
Figura 2.5.2 - Fontes de erros de caráter aleatório.	40
Figura 2.5.3 - Fontes de erros de caráter sistemático ou aleatório.	41
Figura 3.1 a - Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 4 pontos.	51

Figura 3.1 b - Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 6 pontos.	51
Figura 3.1 c - Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 8 pontos.	52
Figura 3.1 d - Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 16 pontos.	52
Figura 3.1 e - Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 32 pontos.	53
Figura 3.1 f - Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 64 pontos.	53
Figura 3.2 - Novo Modelo - Elipse de confiança aceitável.	55
Figura 3.3 - Simetria em relação ao eixo maior da elipse.	58
Figura 3.4 - Representação parcial dos pontos da figura 8.2.	59
Figura 3.5 - Elipse de confiança aceitável.Faixa de Erros Sistemáticos- regiãoA	60
Figura 3.6 - Elipse de confiança aceitável. Faixas de Variabilidades Aceitáveis, Regiões.	61
Figura 3.7 - Faixa de Erros Aleatórios – região B.	62
Figura 3.8 - Faixa de Erros Aleatórios – região C.	63
Figura 3.9 - Faixa de Erros Aleatórios – região D.	64
Figura 3.10 - Faixa de Erros Aleatórios – região F.	65
Figura 3.11 - Erros sistemáticos+aleatórios – região E.	66
Figura 4.1 - Elipse de confiança tradicional – Ensaio: Boro.	73
Figura 4.2 - Elipse de confiança aceitável – Ensaio: Boro.	75
Figura 4.3 - Comparação entre as Elipses de confiança tradicional e aceitável - Boro.	75
Figura 4.4 - Elipse de confiança tradicional – Nitrogênio.	76
Figura 4.5 - Elipse de confiança aceitável – Nitrogênio.	77
Figura 4.6 - Comparação entre as Elipses de confiança tradicional e aceitável – Nitrogênio.	78
Figura 4.7 - Elipse de confiança tradicional – Fósforo.	79
Figura 4.8 - Elipse de confiança aceitável – Fósforo.	80
Figura 4.9 - Comparação entre as Elipses de confiança tradicional e aceitável – Fósforo.	81

## **Lista de Tabelas**

Tabela 2.2.1 - Intervalos para o teste de Youden.	9
Tabela 2.2.2 - Resultados obtidos e respectivas notas atribuídas.	10
Tabela 3.1 - Valor Crítico para o Coeficiente de Correlação (r).	49
Tabela 3.2 - Resultados do programa interlaboratorial simulado.	54
Tabela 4.1 – Materiais, Análises, Metodologias e Faixa de Trabalho	70

## Nomenclatura

### *Letras latinas*

A e B = Designação dos materiais, do par de amostras

C = concentração, em fração decimal

$dx_i$  e  $dy_i$  = desvios dos valores  $x_i$  e  $y_i$ , de ordem  $i$ , em relação a suas médias  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$

F = distribuição de Fisher

$f_1(X)$  e  $f_2(Y)$  = funções distribuição das variáveis aleatórias X e Y

$L_i$  = erros sistemáticos do laboratório  $i$

md = mediana

$md_x$  e  $md_y$  = mediana dos valores das variáveis  $x$  e  $y$

$n$  = número de laboratórios

$p$  = número de variáveis

$r(x,y)$  = coeficiente de correlação amostral

$r_{axy}$  = coeficiente de correlação aceitável estimado

$R_{iA}$  e  $R_{iB}$  = erros aleatórios, de ordem  $i$ , nos materiais A e B

$S_a$  = desvio padrão aceitável

$S_{ax}$  e  $S_{ay}$  = desvios padrão aceitáveis das variáveis X e Y

$S_{axy}$  covariância aceitável das variáveis X e Y

$S_x$  e  $S_y$  = desvios padrões amostrais das variáveis aleatórias X e Y

$(S_x)^2$  e  $(S_y)^2$  = variâncias amostrais das variáveis aleatórias X e Y

$S_{xy}$  = covariância amostral das variáveis aleatórias

$t$  = distribuição de Student

$T^2$  = distribuição de Hotelling

$X_i$  e  $Y_i$  = variáveis: X e Y

X e Y = variáveis aleatórias

x e y = valores das variáveis aleatórias X e Y

$x_i$  e  $y_i$  = valores obtidos, de ordem i, das variáveis aleatórias X e Y

$\bar{x}$  e  $\bar{y}$  = média dos valores das variáveis aleatórias x e y

### ***Letras Gregas***

$\alpha$  = nível de significância

$\gamma$  = ângulo do eixo maior da elipse com o eixo das abscissas

$\rho_{xy}$  = Coeficiente de correlação linear de Pearson

$\rho_{a(xy)}$  = Coeficiente de correlação aceitável

$\lambda_1$  e  $\lambda_2$  = soma dos quadrados das projeções dos pontos sobre o eixo maior e menor da elipse, respectivamente.

$\mu_A$  e  $\mu_B$  = valores verdadeiros da propriedade dos materiais A e B

$\eta$  = graus de liberdade

$\chi^2$  = distribuição qui-quadrado

$\sigma$  = desvio padrão populacional

$\sigma_a$  = desvio padrão aceitável

$\sigma_x$  = desvio padrão populacional da variável X

$\sigma_y$  = desvio padrão populacional da variável Y

$\sigma_{xy}$  = covariância populacional de X e Y

### ***Abreviações***

CV% = coeficiente de variação, em porcentagem

RSD<sub>R</sub>% = desvio padrão de reprodutibilidade relativo, em porcentagem.

MRC = material de referência certificado

# **Capítulo 1**

## **1. Introdução**

### **1.1 Histórico**

Existem evidências consideráveis na literatura, de que poucos químicos analistas prestam atenção à questão da confiabilidade metrológica nos resultados que eles produzem. Estes químicos acreditam que uma lei natural exista na ciência da medição, ou seja, que se orientações para conduzir uma medição são seguidas, o valor verdadeiro necessariamente será encontrado. Isto pode ter sido verdade a uma ou duas gerações atrás, quando as medições analíticas eram baseadas na lei da ação das massas, e o sistema analítico era baseado numa série de operações unitárias, tais como: pesagem, solubilização, precipitação, filtração, secagem, titulação, etc. Então, somente descuidos e inexperiência fariam com que as leis da química não produzissem resultados corretos.

Hoje, a maioria das operações analíticas é baseada em princípios físicos e não químicos. Experimentos são repetidos, resultados não coincidem e desacordos acontecem. Na fabricação de itens, em que prevalece o conceito de controle da qualidade de operações repetitivas, erros são exibidos ou anunciados por meio de

itens não conformes com a especificação, de peças que não se ajustam e máquinas que não funcionam. Entretanto, erros analíticos não são anunciados por si mesmos, por isso é que nós devemos encontrar meios de descobrir resultados químicos errados e eliminá-los antes que outros os encontrem para nós.

A demanda por resultados de medições está cada vez mais crescente. É preciso que sejam tomadas decisões relativas às questões como: adequabilidade de um material para uma determinada finalidade, qualidade do meio-ambiente e saúde de indivíduos. Tais medições incluem ensaios físicos, ensaios físico-químicos e análises químicas, nas quais são determinadas as propriedades do material, do objeto, ou de um sistema de interesse.

É comum, ainda hoje em dia, acreditar ser um laboratório infalível e que os resultados de suas medições estão sempre corretos. Isto, na realidade, é uma crença.

Durante as últimas décadas, alterações significativas foram realizadas em ensaios e análises químicas. A grande maioria das medições, principalmente na área de química, está sendo realizada, atualmente, utilizando-se instrumentos complexos e por meio de processos metrológicos sofisticados. No entanto, medições feitas por diferentes analistas e/ou diferentes laboratórios, freqüentemente necessitam ser inter-relacionadas para serem utilizadas em um processo de decisão e para tal, **programas interlaboratoriais** regionais, nacionais e internacionais devem ser estabelecidos. Todos esses desenvolvimentos envolvem rígidos requisitos para a compatibilidade e confiabilidade de resultados.

A AOAC - Association of Official Analytical Chemists vem avaliando e aprovando métodos de análises químicas por quase 100 anos, porém não existe praticamente nenhuma discussão sobre o critério para determinar quais métodos devem ser aprovados para uso oficial. As decisões têm sido tomadas com base no desempenho apresentado pelo método, em programas interlaboratoriais.

John Mandel [1] mostrou que o objetivo básico de Programas Interlaboratoriais não é detectar diferenças estatisticamente significativas entre resultados de laboratórios, mas sim, encontrar a intercambiabilidade prática dos resultados obtidos por diferentes laboratórios.

Portanto, programas interlaboratoriais devem ser conduzidos para a obtenção de resultados compatíveis, dentro de variabilidades aceitáveis. E este é o contexto do presente trabalho.

## **1.2 Programa Interlaboratorial**

Entende-se por “Programa Interlaboratorial” a uma série de medições de uma ou mais propriedades, realizadas independentemente, por um grupo de laboratórios, em amostras de um material.

O termo “Programa Interlaboratorial” é muito abrangente, pois pode ser utilizado para se atingir uma ou mais das seguintes finalidades:

- Compatibilização entre resultados obtidos por dois laboratórios
- Compatibilização entre resultados obtidos por vários laboratórios
- Avaliação de Métodos de Ensaio
- Certificação de Materiais de Referência
- Avaliação de Desempenho de Laboratórios

O planejamento, organização, operacionalização e a interpretação de resultados de um Programa Interlaboratorial dependem principalmente da finalidade a que o programa interlaboratorial se destina.

### **1.3 Objetivo deste trabalho**

O objetivo deste trabalho é desenvolver e apresentar um modelo gráfico que substitua os modelos atualmente em uso os quais não permitem concluir quanto ao bom desempenho dos laboratórios participantes de um programa interlaboratorial, e que em alguns casos apresentam distorções.

Este modelo a ser desenvolvido possibilitará, portanto:

- Verificar a compatibilidade entre os resultados apresentados pelos laboratórios.
- Identificar os laboratórios que apresentarem desempenho satisfatório, ou seja, aqueles que se apresentarem coerentes com uma variabilidade máxima aceitável.
- Distinguir erros de caráter sistemático de erros de caráter aleatório, eventualmente cometidos pelos laboratórios.
- Informar ao laboratório, o tipo de ação corretiva ou preventiva a ser tomada, direcionando os esforços do mesmo para a eliminação das causas dos erros.
- Eliminar as distorções apresentadas por outros modelos

## **Capítulo 2**

### **2. Métodos utilizados atualmente**

#### **2.1 Interpretação de resultados**

Um dos pontos mais críticos de todo programa interlaboratorial é a interpretação dos resultados do programa e conseqüentemente a avaliação do desempenho dos participantes

Normalmente, para a interpretação de resultados de programas interlaboratoriais, os seus organizadores estabelecem basicamente dois valores: um valor como posição central e um valor de dispersão. Diferentes metodologias são utilizadas para estabelecer estas estimativas. Não existe um procedimento padronizado, o qual descreva ou mesmo prescreva em detalhes as estratégias a serem utilizadas. Assim, os organizadores de programas interlaboratoriais tomam as suas próprias decisões e têm desenvolvido seus próprios procedimentos.

O participante, por sua vez, deverá estar atento ao fato de que, não existe “melhor critério” de interpretação de resultados, bem como de avaliação de desempenho do participante, que seja válido para todas as situações. Em geral, a

decisão da participação em um programa interlaboratorial, que utiliza um determinado critério para a interpretação de resultados, bem como para a avaliação do desempenho dos laboratórios participantes, se baseia na finalidade a que se destina o programa e principalmente na credibilidade de seu organizador.

A participação de um laboratório em um programa interlaboratorial, não tem como objetivo “passar” ou “ser reprovado” no en saio, mas sim que ele possa aprender com os resultados. Uma rodada boa para um determinado laboratório, onde todas as suas medições apresentaram desempenho satisfatório, não necessariamente indica que o laboratório seja bom. Desempenhos consistentes neste nível da propriedade é o objetivo. Nem, por outro lado, um mau resultado em qualquer rodada, faz um mau laboratório; este resultado precisa ser estudado e lições apreendidas dele de modo que isto não se repita.

Daí a necessidade de que a coordenação do programa interlaboratorial forneça subsídios aos laboratórios participantes que eventualmente apresentaram desvios em uma determinada rodada do programa

Quando se trata de interpretação de resultados de programas interlaboratoriais, têm-se três situações típicas:

- A análise é feita com base nos valores de posição central e de dispersão dos resultados de alguns laboratórios denominados por: especializados, reconhecidos ou de referência (média e desvio-padrão).
- A análise é feita com base nos valores de posição central e de dispersão de um padrão ou de um material de referência certificado (média e incerteza).
- A análise é feita com base em todos os resultados dos participantes do programa (média e desvio padrão de consenso entre todos os participantes).

Atualmente, em uma grande maioria de programas interlaboratoriais, para o estabelecimento destes dois valores: posição central e dispersão, utilizam-se todos os resultados dos participantes do programa.

A estatística clássica é a que é mais frequentemente utilizada. A média é utilizada como uma estimativa da posição central, e o desvio padrão como uma estimativa da dispersão.

Uma das características da estatística clássica (média e desvio padrão), é a grande sensibilidade a resultados dispersos. Portanto, o uso de técnicas de estatística clássica, frequentemente requer a aplicação de testes para a verificação de resultados dispersos para retirar a influência destes nos resultados, antes de calcular a média e o desvio padrão.

Diversos testes têm sido desenvolvidos para detectar resultados dispersos. Como concordar e aceitar em descartar esses resultados, tem sido motivo de discussão por muitos e muitos anos e não existe um procedimento único de aceitação geral. Algumas organizações [2-5] têm procedimentos bem definidos.

Uma alternativa para tal problema é a utilização de estatísticas mais robustas como estimativa da posição central. Descrições extensivas e completas de estatística robusta [6,7] têm sido publicadas, mas em geral elas não são recomendadas a pessoas inexperientes. Algumas publicações [8,9], entretanto, podem ser compreendidas também por aqueles sem experiência em estatística e/ou quimiometria. Outras [10], já discutem o uso de estatística robusta em programas interlaboratoriais.

Estatística robusta é válida inclusive com resultados de ensaios que não apresentam comportamento segundo uma distribuição normal. Assim, ao contrário da estatística clássica, a presença de uma distribuição normal não é requerida. Isto é vantajoso em programas interlaboratoriais quando distribuições não normais são frequentemente encontradas.

Na estatística robusta, em contraste com a estatística mais frequentemente utilizada (estatística clássica), resultados dispersos não tem grande influência na

estimativa da posição central e da dispersão dos resultados, motivo pelo qual, testes de verificação de dispersos não são requeridos. Esta é geralmente uma das grandes vantagens da estatística robusta.

Não existe apenas um estimador de posição central e um de dispersão, mas sim um conjunto deles. Em geral os estimadores procuram apresentar o mesmo valor, mas (pequenas) variações podem existir. A estatística robusta mais comum, em contrapartida da média (na estatística clássica), para estimar a posição central é a mediana.

Uma vez estabelecido os dois valores, ou seja, um valor como posição central e um valor de dispersão, os organizadores de programas interlaboratoriais, podem ainda utilizar sistemas abrangendo uma ou mais variáveis (univariada, bivariada ou multivariada). Sistemas com apenas uma variável podem restringir as informações a apenas uma variabilidade, ou seja, a variabilidade entre os laboratórios participantes, a não ser que repetições sejam efetuadas, enquanto que com mais de uma variável as informações são obtidas com referência a variabilidade dentro e entre os laboratórios participantes.

## **2.2. Método de Youden**

Duas técnicas básicas foram desenvolvidas por Youden para interpretação de resultados de programas interlaboratoriais.

### **2.2.1. Teste de Youden “para laboratórios dispersos”**

Youden [11] descreve um teste estatístico aplicável a grupos de laboratórios, para identificar aqueles que consistentemente apresentam sempre resultados altos ou baixos.

A todos os laboratórios são dadas amostras idênticas em um certo número de ocasiões. Os resultados são colocados em ordem decrescente, isto é:

$$x_1 > x_2 > x_3 > \dots > x_n$$

O laboratório com resultado  $x_1$  recebe nota 1, o laboratório  $x_2$  recebe nota 2 e assim sucessivamente.

No caso de resultados iguais, a nota a ser atribuída será a média das notas que seriam dadas se o resultados fossem diferentes.

As notas são dadas em cada ocasião, e a nota final para cada laboratório é computada como sendo a soma das notas atribuídas em cada ocasião.

Taylor [12] apresenta, na tabela 2.2.1, os intervalos críticos para as notas finais, a um nível de confiança de 95%, são apresentadas

Comparar as notas finais obtidas para cada um dos laboratórios com os intervalos críticos. Laboratórios cujas notas finais caem fora desse intervalo são considerados dispersos.

**Tabela 2.2.1 - Intervalos para o teste de Youden**

Participantes	Número de materiais							
	3	4	5	6	7	8	9	10
3	-	4-12	5-15	7-17	8-20	10-22	12-24	13-27
4	-	4-16	6-19	8-22	10-25	12-28	14-31	16-34
5	-	5-19	7-23	9-27	11-31	13-35	16-38	18-42
6	3-18	5-23	7-28	10-32	12-37	15-41	18-45	21-49
7	3-21	5-27	8-32	11-37	14-42	17-47	20-52	23-57
8	3-24	6-30	9-36	12-42	15-48	18-54	22-59	25-65
9	3-27	6-34	9-41	13-47	16-54	20-60	24-66	27-73
10	4-29	7-37	10-45	14-52	17-60	21-67	26-73	30-80
11	4-32	7-41	11-49	15-57	19-65	23-73	27-81	32-88
12	4-35	7-45	11-54	15-63	20-71	24-80	29-88	34-96

Um exemplo de aplicação mostra a utilização deste método: Sete laboratórios recebem materiais em cinco ocasiões e obtêm os resultados apresentados na tabela 2.2.2.

Tabela 2.2.2 – Resultados obtidos e as respectivas notas atribuídas

Labs	O C A S I Õ E S					Nota Final
	1	2	3	4	5	
<b>A</b>	10,5 (1)	14,2 (1)	20,0 (1)	18,1 (2)	12,3 (1)	6
<b>B</b>	9,9 (6)	13,7 (6)	19,7 (3)	18,2 (1)	11,7 (6)	22
<b>C</b>	10,2 (3)	14,1 (2)	19,9 (2)	17,7 (4*)	12,0 (4)	15
<b>D</b>	9,7 (7)	13,9 (4)	19,5 (6)	17,7 (4*)	12,2 (2)	23
<b>E</b>	10,4 (2)	14,0 (3)	19,7 (4)	17,5 (7)	11,6 (7)	23
<b>F</b>	10,0 (5)	13,6 (7)	19,4 (7)	17,6 (6)	11,9 (5)	30
<b>G</b>	10,1 (4)	13,8 (5)	19,6 (5)	17,7 (4*)	12,1 (3)	21

O valor entre parênteses é a nota atribuída, em cada ocasião. O valor (4) indicado com um asterisco é a média das notas (3, 4 e 5) que deveriam ser atribuídas aos três resultados iguais (17,7), dos laboratórios C, D e G.

Para sete laboratórios analisando cinco amostras, o intervalo com 95% de confiança, apresentado na tabela 2.2.1 será de 8-32. Laboratório cuja nota final se apresentar fora deste intervalo, ou seja, menor do que 8 ou maior do que 32, é considerado como sendo disperso.

O laboratório A recebeu uma nota final igual a seis, portanto fora deste intervalo, ou seja, menor do que 8 e portanto, é considerado disperso.

### 2.2.2. Amostra dupla –Youden “par de amostras”

Uma maneira simples para investigar o desempenho de laboratórios, bem como das metodologias utilizadas foi sugerida por Youden [13]. Amostras de dois

materiais (A e B) são enviadas a cada laboratório participante do programa. Os dois materiais devem ser similares quanto ao tipo e o valor da propriedade a ser medida. Os laboratórios devem ter a mesma precisão. Os pares de resultados são usados para elaborar um gráfico cartesiano, x e y, com escalas iguais, de modo que os resultados da amostra A são alocados no eixo x, enquanto que os da amostra B, no eixo y, sendo, portanto, cada laboratório representado por um ponto neste gráfico. Existirão tantos pontos quantos laboratórios participantes do programa.

Para um diagnóstico gráfico, uma linha vertical é traçada passando pela mediana de todos os pontos em x e uma linha horizontal é traçada passando pela mediana de todos os pontos em y. Poderia ser utilizada a média, no entanto, a mediana é mais conveniente para uma análise gráfica mais rápida.

A interseção das duas medianas divide o espaço em quatro quadrantes. O primeiro passo na análise gráfica é verificar a distribuição dos pontos nestes quadrantes. Se somente erros aleatórios estiverem presentes, a distribuição dos pontos terá uma aparência circular, com aproximadamente o mesmo número de pontos em cada quadrante. A maioria dos dados realmente obtidos em programas interlaboratoriais mostra uma concentração dos pontos nos quadrantes superior direito e inferior esquerdo, como pode ser observado na figura 2.2.1. Se o laboratório obtém como resultados valores altos para ambas as amostras, seu ponto representativo se posiciona no quadrante superior direito e se obtém como resultados valores baixos para ambas as amostras, seu ponto representativo se posiciona no quadrante inferior esquerdo. Isto evidencia a presença de erros sistemáticos entre os laboratórios. Quando isto acontece o aspecto da dispersão dos pontos tem um aspecto de uma elipse.

É traçado um círculo no qual se espera que contenha uma certa porcentagem dos pontos. A figura 2.2.1 mostra um gráfico de Youden apresentando os pontos representativos dos resultados dos laboratórios, bem como o círculo traçado.

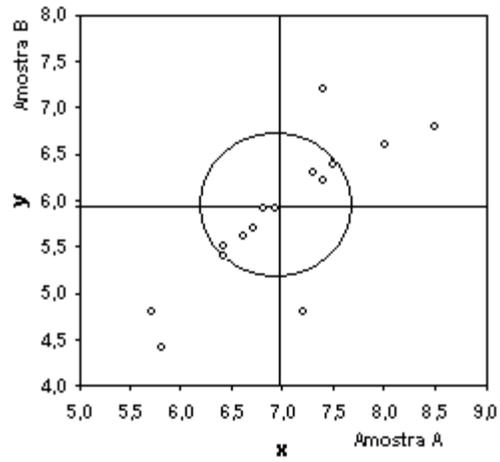


Figura 2.2.1 – Youden “par de amostras”

Comentários: Pontos dentro do círculo: são pontos representativos dos laboratórios que apresentam seus resultados compatíveis entre si, enquanto que os pontos fora do círculo são pontos representativos de laboratórios que apresentam seus resultados dispersos em relação aos demais e apresentam erros de caráter sistemático.

## 2.3 Modelo Tradicional da Elipse de Confiança

O modelo tradicional da Elipse de Confiança, foi baseado no método de Youden “par de amostras”, acima apresentado e que vem sendo utilizada no Brasil desde 1979.

### 2.3.1. Relação Entre Duas Variáveis Aleatórias

São consideradas duas variáveis aleatórias  $X$  e  $Y$ , bem como suas funções de distribuição  $f_1(X)$  e  $f_2(Y)$ . São definidas ainda:

As médias populacionais das variáveis:  $E(X) = \mu_x$  e  $E(Y) = \mu_y$ .

As variâncias populacionais das variáveis:  $\text{Var}(X) = E(X^2) - E^2(X) = \sigma_x^2$  e  $\text{Var}(Y) = E(Y^2) - E^2(Y) = \sigma_y^2$ .

Os desvios padrão populacionais das variáveis:  $DP(X) = \sigma_x$  e  $DP(Y) = \sigma_y$ .

A covariância populacional, como medida de associação linear entre as duas variáveis:  $\text{Cov}(X,Y) = E[(X-E(X))(Y-E(Y))] = E(XY) - E(X)E(Y) = \sigma_{xy}$ .

A covariância populacional normalizada, ou coeficiente de correlação populacional:  $\text{Corr}(X,Y) = \text{Cov}(X,Y)/(DP(X)DP(Y)) \rightarrow \rho_{xy} = \sigma_{xy} / \sigma_x \sigma_y$

São representados por  $x_i$  e  $y_i$  os valores obtidos na medição de uma propriedade, em duas amostras  $A$  e  $B$ . São considerados, também, os desvios  $dx_i = (x_i - \bar{x})$  e  $dy_i = (y_i - \bar{y})$ .

Se a probabilidade do desvio  $dx_i$  de assumir um dado valor não for afetada pelo valor assumido pelo desvio  $dy_i$ , e vice-versa, as variáveis aleatórias  $X$  e  $Y$ , são estatisticamente independentes. Caso contrário, serão estatisticamente dependentes.

Mandel [1] define dependência estatística em termos de desvios,  $dx_i$  e  $dy_i$ , ao invés de  $X$  e  $Y$ , para evitar confusão com dependência matemática ou

funcional. Portanto, podemos ter uma dependência estatística, embora não haja uma dependência funcional entre os valores esperados das variáveis.

Uma causa freqüente da dependência estatística é a ocorrência de um fator comum nos erros de medidas relacionadas.

A grandeza habitualmente usada como associação estatística é a covariância amostral das duas variáveis aleatórias  $X$  e  $Y$ , denotada por  $S_{xy}$ .

$$S_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n-1} = \frac{\sum dx_i dy_i}{n-1} \quad (1)$$

Se  $y$  cresce ou decresce simultaneamente com  $x$ , a covariância amostral será alta e positiva. Caso contrário, ou seja, se  $y$  cresce com  $x$  decrescendo, ou vice-versa, a covariância amostral será alta e negativa.

A magnitude da covariância amostral depende, além do grau de associação de  $X$  e  $Y$ , da grandeza dos desvios  $dx_i$  e  $dy_j$ . Portanto, a covariância amostral deve ser "normalizada" antes de ser utilizada como uma medida dessa associação. Isto é feito dividindo-se a covariância amostral pelo produto dos desvios-padrão amostrais  $S_x$  e  $S_y$ . A quantidade então obtida é chamada covariância normalizada amostral ou de coeficiente de correlação amostral de  $X$  e  $Y$ , denotado por  $r_{(x,y)}$ .

$$r_{(x,y)} = \frac{S_{xy}}{S_x S_y} \quad (2)$$

onde:

$S_x$  e  $S_y$  são os desvios padrão amostrais das variáveis  $X$  e  $Y$

Da "normalização", ver figura 2.3.1, obtemos que os valores do coeficiente de correlação  $r_{(x,y)}$  situam-se entre  $-1$  e  $+1$ . O valor,  $-1$ , mostra uma associação negativa perfeita ( $y$  decresce com  $x$  crescendo). O valor,  $+1$ , mostra uma associação positiva perfeita ( $y$  cresce com  $x$  crescendo).

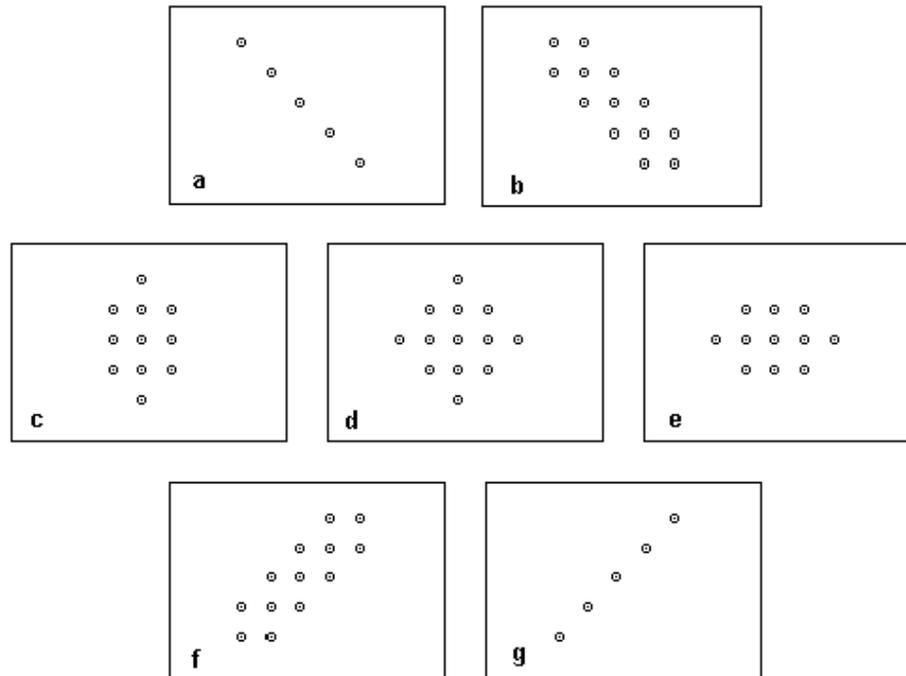


Figura 2.3.1 - Grau de dependência entre duas variáveis.

2.3.1 a - dependência total negativa. 2.3.1 b - dependência parcial negativa.

2.3.1 c, 2.3.1 d, 2.3.1 e - independência.

2.3.1 f - dependência parcial positiva. 2.3.1 g - dependência total positiva

Este coeficiente  $r_{(x,y)}$  é conhecido como Coeficiente de Correlação Linear de Pearson.

Se duas variáveis aleatórias  $X$  e  $Y$  são estatisticamente independentes, seu coeficiente de correlação é zero. Entretanto, a recíproca não é verdadeira, ou seja, se o coeficiente de correlação for igual a zero, não implica necessariamente em que  $X$  e  $Y$  sejam independentes.

Assim como determinamos o intervalo de confiança, ver figura 2.3.2, com probabilidade  $P$  de conter o valor estimado de uma dada distribuição em estudo de uma variável, podemos definir uma região de confiança, com probabilidade  $P$  de conter, simultaneamente, os valores estimados das distribuições de ambas as variáveis aleatórias.

De maneira análoga, assim como verificamos se um determinado intervalo de confiança, ver figura 2.3.2, contém ou não um dado valor ( $x_i$ ), podemos também constatar se uma determinada região de confiança contém o ponto ( $x_i, y_i$ ). Esta região é denominada de "elipse de confiança".

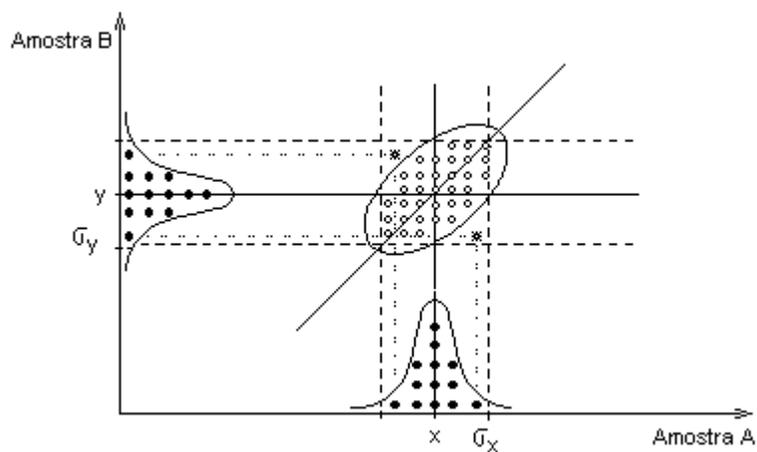


Figura 2.3.2 - Intervalos de Confiança e Região de Confiança

### 2.3.2 Configuração Geral da Elipse de Confiança

Os resultados obtidos pelos laboratórios participantes de um Programa Interlaboratorial para compatibilização de resultados, relativos ao par de amostras A e B, normalmente de materiais semelhantes, permite a construção de um diagrama de dispersão. Este é elaborado em um sistema de eixos cartesianos, onde a escala do eixo X cobre a faixa de resultados referentes à amostra A e, do eixo Y, a faixa de resultados da amostra B.

O diagrama é construído para cada uma das propriedades e onde cada laboratório é representado por um ponto. A abscissa do ponto é a média das medições obtidas pelo laboratório para a amostra A e a ordenada é a média das medições do mesmo laboratório para a amostra B.

As retas que passam pelas médias  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  de todos os laboratórios, dividem o diagrama em quadrantes. Na situação ideal, quando somente ocorrem erros aleatórios em níveis não significativos, os pontos devem se encontrar igualmente distribuídos pelos quadrantes. No entanto, os pontos se encontram mais concentrados nos quadrantes, superior direito e inferior esquerdo, significando que os laboratórios tendem a obter valores altos ou baixos, em ambas as amostras do par, o que evidencia a ocorrência de erros sistemáticos.

A Elipse de Confiança é traçada de tal modo que qualquer ponto tenha a mesma probabilidade  $P$  de se situar dentro da elipse. A probabilidade  $P$  é dada por  $(1 - \alpha)$  onde  $\alpha$  é o nível de significância.

Geralmente os pontos se situam dentro de uma elipse, cujo eixo maior faz um ângulo de aproximadamente  $45^\circ$  com o eixo  $X$  (Figura 2.3.3). A inclinação do eixo maior está próxima de  $+1$  e, a do eixo menor próxima de  $-1$ . A dispersão dos pontos ao longo do eixo maior está associada aos erros sistemáticos, enquanto que ao longo do eixo menor está associada aos erros aleatórios.

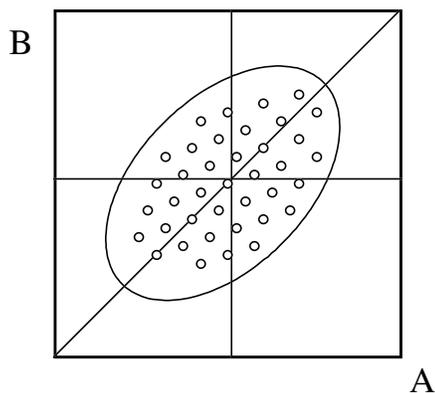


Figura 2.3.3 - Configuração Geral da Elipse de Confiança

### 2.3.3 Erros Sistemáticos e Aleatórios

Em Programas Interlaboratoriais para compatibilização de resultados, os valores obtidos em medições,  $x_i$  e  $y_i$ , e que expressam os resultados de ensaios

ou análises, diferem dos valores verdadeiros,  $\mu_A$  e  $\mu_B$ , respectivamente para as amostras A e B. Estas diferenças ou "erros" são compostos de duas parcelas, ou seja,

$$x_i - \mu_A = L_i + R_{iA} \quad (3)$$

$$y_i - \mu_B = L_i + R_{iB} \quad (4)$$

onde:

$L_i$  = erros sistemáticos do laboratório i

$R_{iA}$  e  $R_{iB}$  = erros aleatórios do laboratório i, para os materiais A e B

Geralmente, como são desconhecidos os valores verdadeiros  $\mu_A$  e  $\mu_B$ , estes são substituídos pelas estimativas  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$ , respectivamente,  $\frac{\sum x_i}{n}$  e  $\frac{\sum y_i}{n}$ , onde n é o número de laboratórios participantes.

As equações (11) e (12) passam, então, a ter a seguinte forma:

$$x_i - \bar{x}_A = L_i + R_{iA} \quad (5) \quad \text{ou} \quad X_i = L_i + R_{iA} \quad (7)$$

$$y_i - \bar{y}_B = L_i + R_{iB} \quad (6) \quad Y_i = L_i + R_{iB} \quad (8)$$

### 2.3.4 Associação dos Erros Aleatórios e Sistemáticos à Configuração da Elipse

A interpretação dos resultados de Programas Interlaboratoriais para compatibilização de resultados é feita através da análise dos erros aleatórios e sistemáticos, associando-os aos eixos da elipse de confiança e à inclinação do eixo maior com relação ao eixo das abcissas.

Jackson [14] estabeleceu esta associação pelo método dos componentes principais que, no caso de duas variáveis, pode ser obtida por meio das seguintes etapas:

a - Cálculo das três quantidades

$$S_x^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1) \quad (9)$$

$$S_y^2 = \sum (y_i - \bar{y})^2 / (n-1) \quad (10)$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) / (n-1) \quad (11)$$

b - Resolução da equação do segundo grau

$$\lambda^2 - (S_x^2 + S_y^2)\lambda + (S_x^2 S_y^2 - S_{xy}^2) = 0 \quad (12)$$

Esta equação fornece dois valores positivos  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  sendo  $\lambda_1 \geq \lambda_2$ , que representam a soma dos quadrados das projeções dos pontos do diagrama de dispersão, sobre os eixos maior e menor da elipse de confiança, respectivamente.

c - Cálculo do ângulo ( $\gamma$ ) pela equação

$$\text{tg } \gamma = \frac{(\lambda_1 - S_x^2)}{S_{xy}} \quad (13)$$

Esta equação fornece o ângulo  $\gamma$  formado entre o eixo maior da elipse  $\lambda_1$  e o eixo das abscissas.

Por meio de uma série de cálculos matemáticos obtém-se as seguintes equações:

$$\lambda_1 = \frac{(n-1) \left( 2L + R_A + R_B + \sqrt{4L + (R_B - R_A)^2} \right)}{2} \quad (14)$$

$$\lambda_2 = \frac{(n-1) \left( 2L + R_A + R_B - \sqrt{4L + (R_B - R_A)^2} \right)}{2} \quad (15)$$

$$\text{tg}\gamma = \frac{\left( R_B - R_A + \sqrt{4L + (R_B - R_A)^2} \right)}{2L} \quad (16)$$

Estas três equações (14), (15) e (16) permitem a interpretação dos resultados de programas interlaboratoriais para compatibilização de resultados.

### 2.3.5 Obtenção e Construção da Elipse de Confiança

Com o auxílio da álgebra vetorial e matrizes [15], pode-se construir uma elipse de acordo com a equação:

$$T^2 = \frac{(x_i - \bar{x})^2 S_y^2 - 2(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})S_{xy} + (y_i - \bar{y})^2 S_x^2}{S_x^2 S_y^2 - S_{xy}^2} \quad (17)$$

de modo que, a um nível de confiança  $(1 - \alpha)$ , os pontos  $(x_i, y_i)$  estejam dentro da elipse.

$T^2$  e  $F_\alpha$  estão relacionados pela expressão:

$$T^2 = \frac{2 \cdot (n-1) F_\alpha}{n-2} \quad (18)$$

Se os valores de posição central e de dispersão fossem conhecidos na população, ele poderia ser obtido da distribuição  $\chi^2$  com dois graus de liberdade. No entanto, como estas quantidades são estimadas da amostra, uma aproximação

desta distribuição  $\chi^2$  deverá ser feita, analogamente ao uso da distribuição t de Student no caso de univariadas. Esta aproximação é chamada de  $T^2$  (distribuição de Tollerling [16] ) e pode ser determinada pela expressão (18), sendo que  $F_\alpha$  (distribuição de Fisher) é obtido da tabela F, com nível de significância  $\alpha$  e  $\eta_1 = 2$  e  $\eta_2 = n - 2$  graus de liberdade.

Pares de pontos  $(x_i, y_i)$  que satisfaçam a equação (17), definem o contorno da elipse de confiança.

Pares de pontos  $(x_i, y_i)$  que representam os resultados dos laboratórios e que não satisfaçam a equação (17), podem se posicionar dentro da elipse caso o valor encontrado no segundo membro da equação seja menor do que o do primeiro membro ou se posicionar fora da elipse caso o valor encontrado no segundo membro da equação seja maior do que o do primeiro membro.

Por exemplo, para um conjunto de pares de pontos  $(x_i, y_i)$  com as seguintes estatísticas :  $n = 100$ ;  $\bar{x}$  e  $\bar{y} = 21,1$ ;  $S_x$  e  $S_y = 0,53$ ;  $S_{xy} = 0,12$  e para  $T^2_{(0,05)} \cong 6$  (obtido da equação 37, com  $\alpha=0,05$  e  $\eta_1 = 2$  e  $\eta_2 = 98$  e  $F_\alpha \cong 3,0$ ), pode-se utilizar a equação (17) no aplicativo excel, obtendo-se a figura 2.3.4 apresentada a seguir.

Portanto a equação (17) nos indica o Lugar Geométrico dos pontos (pares de valores x e y) que satisfazem a equação, ou seja, tornam a equação igual a 6.

Pares de valores  $(x, y)$  que tornam a equação menor do que 6, estão situados dentro da elipse de confiança de 95%.

Pares de valores  $(x, y)$  que tornam a equação maior do que 6, estão situados fora da elipse de confiança de 95%.

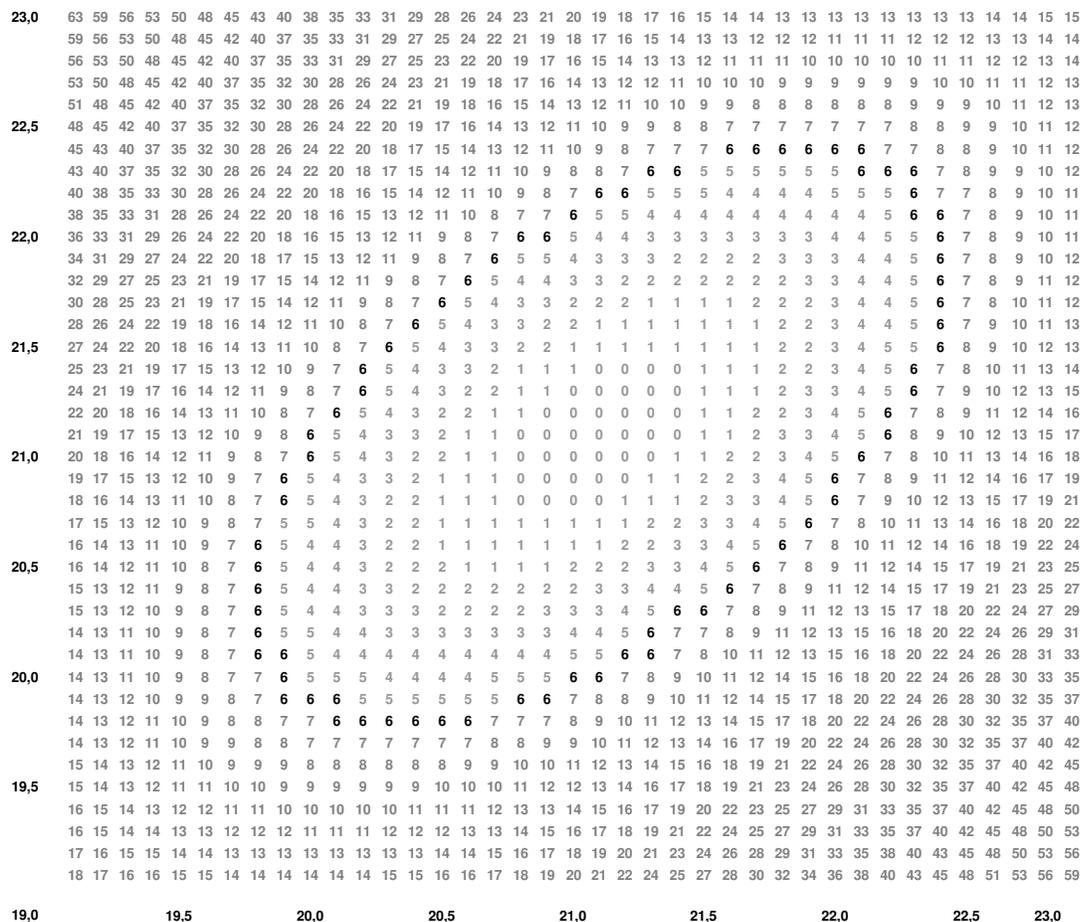


Figura 2.3.4 – Elipse de Confiança (Pares de pontos)

### 2.3.6 Eliminação de laboratórios dispersos

Como o Programa Interlaboratorial para compatibilização de resultados parte do princípio que os resultados obtidos, para ambas as amostras, devam estar uniformemente dispersos, pois estabelece o emprego, em cada laboratório, do mesmo operador e equipamento, utilizando uma metodologia referendada e como uma das finalidades é a auto-correção, permitindo aos laboratórios, que apresentam resultados muito dispersos, efetuar esforços no sentido de aprimorar suas medições, é utilizado o critério [17] de eliminação sucessiva de pontos dispersos, para a construção da elipse de confiança.

Este critério de eliminação sucessiva de dispersos pode implicar na eliminação de todos os participantes, ou de uma grande maioria. No entanto, a utilização deste critério, que vem sendo aplicado desde 1980, mostra que isto não acontece.

Exemplo de um caso real: Determinação de umidade em fosfato bicálcico, em programa interlaboratorial com 23 participantes, coordenado pela ANDA – Associação Nacional para Difusão Adubos, realizado no período de março-abril/2001.

**Ensaio:** Umidade - %

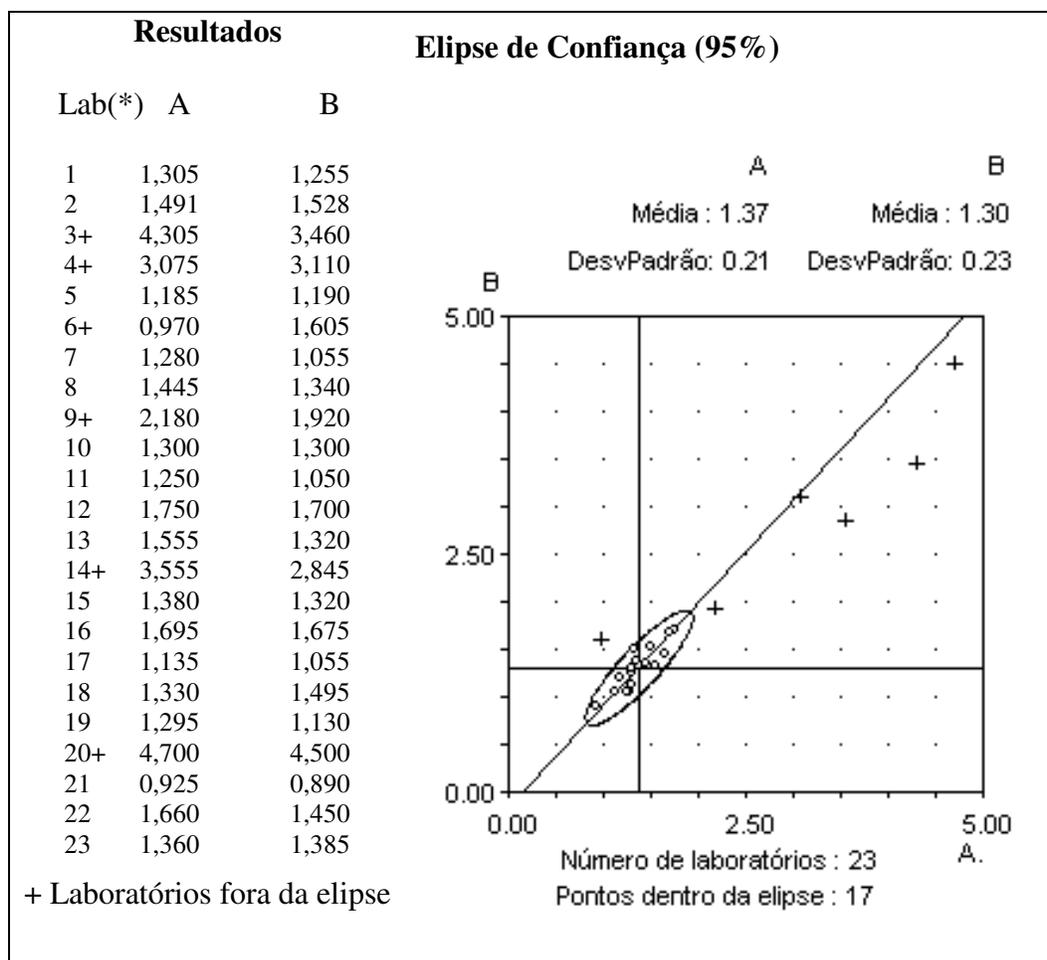


Figura 2.3.5 - Elipse de confiança final

(\*) Como se trata de caso real, o código dos laboratórios foram alterados, digitando-os sequencialmente de 1 a 23

A elipse de confiança é calculada e construída com os pares de resultados de todos os laboratórios.

Se todos os laboratórios se posicionarem dentro da elipse, a análise termina e todos os laboratórios são considerados como compatíveis entre si.

Se um ou mais laboratórios se posicionarem fora da elipse, eles são considerados dispersos e retirados do cálculo para a construção de uma segunda elipse de confiança.

Se os laboratórios restantes se posicionarem dentro desta segunda elipse, a análise termina.

Se dentre os laboratórios restantes um ou mais laboratórios se posicionarem fora desta segunda elipse, eles são considerados dispersos e também são retirados do cálculo para a construção de uma terceira elipse de confiança. E assim sucessivamente, até que não sejam mais detectados laboratórios dispersos.

A todos os laboratórios considerados como dispersos, são feitos comentários específicos, relativos ao tipo de erro (sistemático ou aleatório) eventualmente cometido, bem como às suas prováveis causas.

Como se observa, no exemplo acima, existem seis laboratórios dispersos no total, porém eles não foram assim considerados, construindo-se uma única elipse.

O programa foi executado da seguinte maneira:

Com os dados originais de todos os laboratórios é calculada e construída a primeira elipse de confiança (Figura 2.3.6)

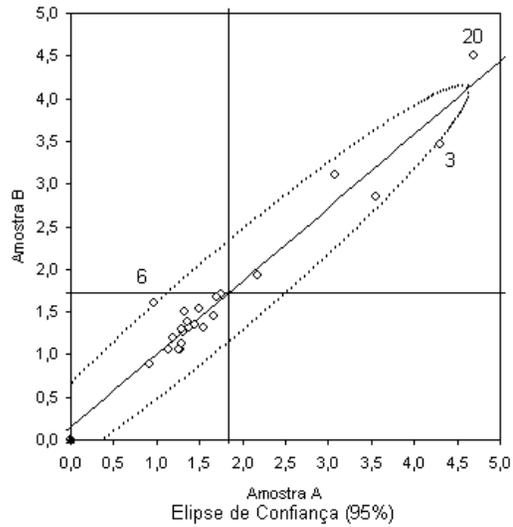


Figura 2.3.6 - Elipse de confiança – Primeiro cálculo e construção

O primeiro cálculo e construção da elipse mostram que três laboratórios designados pelos códigos 3, 6 e 20, estão fora da elipse e são portanto considerados como dispersos.

Com os laboratórios restantes é calculada e construída uma segunda elipse (Figura 2.3.7)

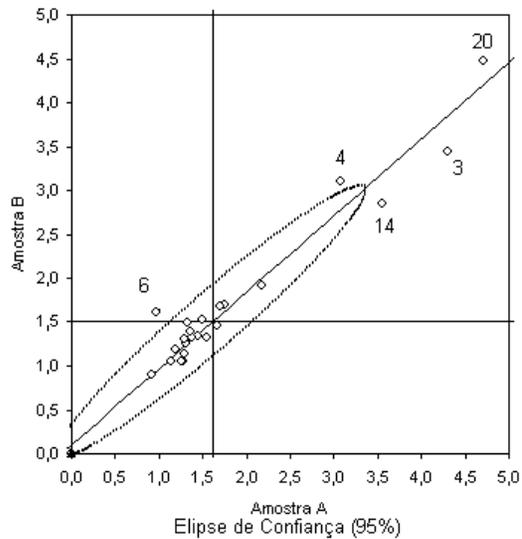


Figura 2.3.7 - Elipse de confiança – Segundo cálculo e construção

O segundo cálculo e construção da elipse mostram que dois laboratórios designados pelos códigos 4 e 14, estão fora da elipse e são, portanto, considerados como dispersos.

Com os laboratórios restantes é calculada e construída uma terceira elipse (Figura 2.3.8)

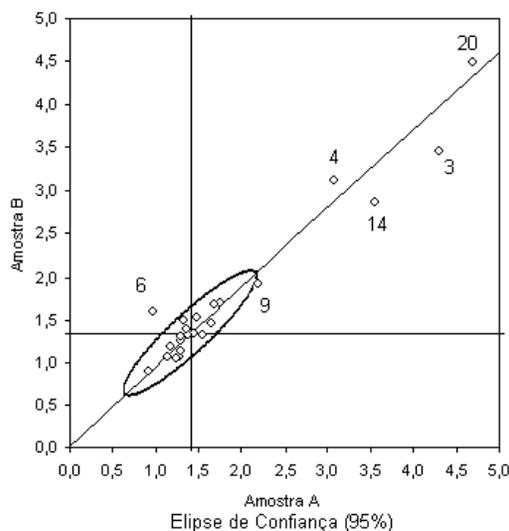


Figura 2.3.8 - Elipse de confiança – Terceiro cálculo e construção

O terceiro cálculo e construção da elipse mostram que apenas mais um laboratório, designado pelo código 9, está fora da elipse e é portanto considerado como disperso.

Com os laboratórios restantes é calculada e construída uma quarta elipse (Figura 2.3.9). Após a construção da quarta elipse, mais nenhum ponto se posicionou fora da elipse, portanto esta é a elipse de confiança final e é a mesma que apresentada na Figura 2.3.5.

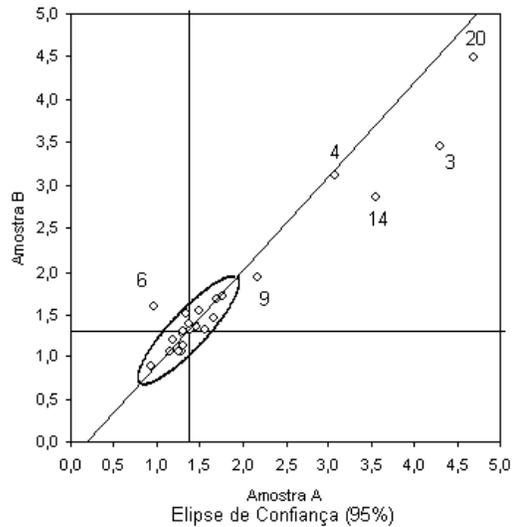


Figura 2.3.9 - Elipse de confiança – Quarto cálculo e construção (Final)

### 2.3.7 Programa computacional

Em virtude do volume de cálculos necessários e da complexidade para a construção da elipse de confiança, foi desenvolvido um Programa Computacional, o qual prevê duas alternativas:

- 1) utilização de um nível de confiança de 95% para eliminações sucessivas dos pontos dispersos, bem como para a construção da elipse.
- 2) utilização de um nível de confiança de 99% para eliminações dos sucessivas pontos dispersos, e de 95% para a construção da elipse.

No Brasil, diversas empresas utilizam a primeira alternativa (1) que apresenta um risco maior de rejeitar um ponto satisfatório (erro do tipo II) do que a segunda alternativa. Esta última (2) é adotada em "Collaborative Reference Programs" do NIST - National Institute of Standards and Testing, dada a menor dispersão dos pontos em função da longa experiência dos laboratórios participantes em seus programas.

A figura 2.3.10 a seguir apresenta elipses de confiança, traçadas quando da aplicação das duas alternativas utilizadas para a eliminação dos dispersos.

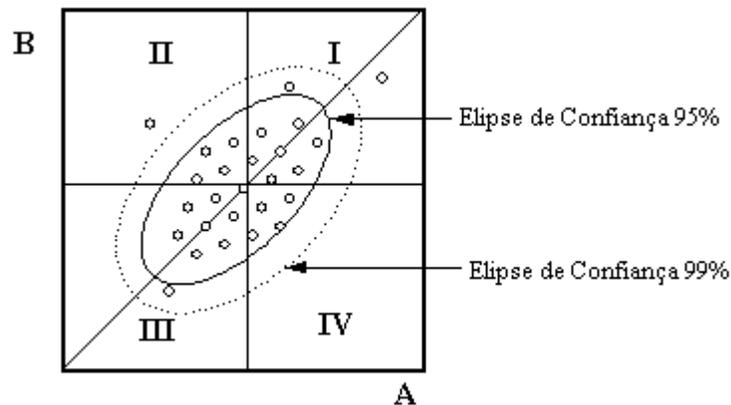


Figura 2.3.10 - Elipse de confiança; alternativas (1) e (2) do critério de eliminação dos dispersos e os quatro quadrantes

### 2.3.8 Interpretação de Resultados pelo Método Gráfico

A utilização do método gráfico para a interpretação de resultados do Programa Interlaboratorial para compatibilização de resultados, permite que os responsáveis pelos laboratórios participantes do programa, avaliem seus resultados, em relação aos dos demais, da forma mais simples possível, ou seja, pela visualização do ponto representativo de seu laboratório.

#### **Pontos dentro da elipse.**

Pontos dentro da elipse de confiança indicam que existe compatibilidade entre os resultados dos laboratórios.

#### **Pontos fora da elipse.**

Pontos fora da elipse de confiança indicam que não existe compatibilidade entre os resultados dos laboratórios, e se os pontos se encontram:

- próximos ao eixo maior da elipse, indicam erros sistemáticos significativos e ocorrem devido a condições adversas do laboratório, podendo ter origem em:
  - modificações não permitidas na metodologia.
  - instrumental não calibrado.
- afastados do eixo maior da elipse, indicam erros aleatórios significativos e ocorrem devido à variabilidade dentro do laboratório, podendo ter origem em:
  - operador não devidamente treinado.
  - erros ocasionais (erro de leitura, erro de cálculo, erro de conversão de valores, erro de transcrição de resultados etc.).

Portanto, pode-se considerar que, se os pontos na figura 2.3.10 estão posicionados fora da elipse de confiança e nos quadrantes I e III, os erros são sistemáticos, enquanto que, se eles estiverem posicionados fora da elipse de confiança e nos quadrantes II e IV, os erros são aleatórios.

### **2.3.9 Comentários sobre o modelo tradicional da Elipse de Confiança.**

O Programa que utiliza o modelo tradicional da Elipse de Confiança, em uso atualmente, baseia-se na estatística clássica, para a medida de posição central e para a medida de dispersão, as quais são influenciadas por valores extremos do conjunto de dados. Como estão sendo utilizados a média e desvio padrão, temos a necessidade de eliminações sucessivas de pontos que são considerados dispersos em relação aos demais, com um certo nível de confiança.

A Elipse de Confiança assim determinada, não permite concluir se as variabilidades obtidas para as amostras X e Y são aceitáveis e, portanto, se todos os laboratórios que estiverem, ou permanecerem dentro da elipse após as eliminações sucessivas dos dispersos, têm desempenho satisfatório.

Portanto, a elipse de confiança gerada pelo modelo tradicional, atualmente, permite apenas verificar a compatibilidade entre os resultados obtidos pelos diversos laboratórios, detectando àqueles cujos resultados se desviam dos demais, e fornecendo informações orientativas aos mesmos quanto à provável ação corretiva a ser tomada.

Este método tradicional da elipse de confiança apresenta vantagens em relação a outros métodos, tais como: visualizar a compatibilidade dos resultados entre si (pontos dentro da elipse), bem como fornecer algumas informações relativas ao tipo de erro eventualmente cometido (de caráter aleatório ou sistemático).

No entanto, apresenta algumas desvantagens tais como: Não fornece informações sobre o desempenho dos laboratórios; Resultados dentro da elipse de confiança, podem ser interpretado como bom desempenho, o que nem sempre é verdade, pois informação adicional se faz necessária para tal; Apresentam distorções na interpretação quando:

- Existem poucos participantes.
- Resultados originais com erros aleatórios ou sistemáticos, considerados como dispersos, porém se incluídos no conjunto poderiam apresentar variabilidade aceitável.
- Resultados originais com erros aleatórios ou sistemáticos, não são considerados como dispersos, porém apresentam variabilidade não aceitável.
- Resultados muitos dispersos entre si, muito provavelmente com variabilidade não aceitável, sempre se posicionariam todos dentro da elipse, dando uma falsa idéia de bom desempenho.

## **2.4. Variabilidade Aceitável**

Uma das questões mais importante a ser respondida na avaliação de resultados obtidos por meio da utilização de métodos analíticos é: Qual a variabilidade aceitável quando se interpretam os resultados obtidos por diferentes laboratórios?

Em análise química, existem estudos que demonstram praticamente e matematicamente que a variabilidade apresentada em um conjunto de dados é função do nível da propriedade em estudo, e apenas dele, não dependendo da metodologia analítica utilizada, da matriz, nem de outras características.

Ao se utilizar o método tradicional da Elipse de Confiança, para compatibilização dos resultados, é preciso que haja um entendimento por parte dos participantes de que, os resultados posicionados dentro da elipse indicam apenas que existe uma compatibilização entre os mesmos, no nível de confiança adotado, não sendo possível, portanto, afirmar se a variabilidade apresentada pelos pontos dentro da elipse, é ou não aceitável, ou se os laboratórios têm bom desempenho ou não.

### **2.4.1 Limites práticos de variabilidade aceitável em métodos analíticos**

Métodos analíticos são normalmente avaliados com base em três características básicas: aplicabilidade; praticidade e confiabilidade. Qual destas características é a mais importante, depende do propósito para a qual os resultados serão utilizados.

Aplicabilidade: Esta característica é a mais importante quando se estuda um amplo intervalo de tipos de amostras, por exemplo, pesquisar um campo e determinar a extensão do problema.

Praticidade: Esta característica é a mais importante quando se necessita rapidez e baixo custo de análise, por exemplo, em treinamentos, ou para monitorar tendências e determinar se ações corretivas devem ser tomadas.

Confiabilidade: Esta característica é a mais importante quando se necessita precisão e exatidão, por exemplo, para determinar a conformidade com especificações legais.

Neste último caso é requerido um alto grau de acurácia, ou seja, exatidão e alto grau de precisão. Quando a especificação se baseia no método analítico, ou seja, fixa valores mínimos e/ou máximos, citando a metodologia a ser utilizada para tal, somente a precisão é pertinente.

Normalmente em trabalhos regulamentados ou mesmo em se verificando a conformidade com especificações comerciais, a variabilidade (precisão) entre resultados obtidos por diferentes laboratórios é o fator mais importante.

Segundo protocolo internacional [18], a estimativa de valor real (exatidão) e de uma variabilidade aceitável (precisão) podem ser obtidas de diversas maneiras.

#### **2.4.2 Estimativa do valor real (medida de posição central):**

**Valor de consenso entre laboratórios experientes (média):** O valor de consenso obtido por um grupo de laboratórios experientes, os quais encontram concordância por meio de cuidadosa execução utilizando métodos de referência reconhecidos, é o melhor critério para determinar o valor real de materiais representativos. Quando tal valor é utilizado, a coordenação pode revelar a identidade dos laboratórios que produziram esse valor, os resultados individuais, sempre que possível com a devida rastreabilidade, a forma de calcular esse valor de consenso, bem como de sua incerteza. Esse valor de consenso normalmente é uma média robusta.

**Formulação (valor teórico):** Este critério se baseia na adição de uma quantidade conhecida ou concentração do analito (componente a ser analisado) em um material base, isento do mesmo. Este critério é essencialmente importante quando é a quantidade do analito adicionada em porções individuais que será analisada, e quando não é possível assegurar a homogeneidade da mistura, no caso de lotes de materiais.

**Comparação direta com materiais de referência certificados (valor certificado; média):** Neste critério, o material de teste é analisado juntamente com um material de referência certificado apropriado, utilizando-se uma metodologia adequada, sob condições de repetibilidade. De fato a utilização de MRC fornece rastreabilidade direta e uma incerteza do valor real do material. Os MRC's devem ter a matriz apropriada e o intervalo de concentração do analito o mais próximo do material de teste. Em algumas áreas, a falta de MRC's torna este critério restrito.

**Consenso entre todos os participantes (média, mediana ou média robusta):** Um valor freqüentemente considerado para ser o valor real é o valor de consenso dos resultados de todos os participantes do programa (normalmente uma média, média robusta ou a moda). Este valor é evidentemente o mais barato e fácil de se obter.

Em uma metodologia analítica empírica (onde a metodologia analítica define o conteúdo do analito), o valor de consenso obtido por um grande número de laboratórios participantes pode ser seguramente registrado como valor real.

#### **2.4.3 Estimativa da variabilidade aceitável (medida de dispersão):**

**Por percepção:** O valor de uma variabilidade aceitável (desvio padrão) pode ser fixado arbitrariamente, com um valor baseado na percepção do desempenho dos laboratórios.

**Por prescrição:** O valor da variabilidade aceitável (desvio padrão) pode ser estimado, a partir da variabilidade requerida para uma específica tarefa de interpretação de resultados. Este seria o critério mais satisfatório, desde que seja possível de ser formulado, uma vez que relaciona diretamente a informação requerida do conjunto de dados. Como o intervalo de concentração se altera, a variabilidade será função da concentração. Este critério é frequentemente utilizado em legislação, onde as características de desempenho da metodologia podem ser especificadas.

**Por referência a uma metodologia validada:** Quando uma metodologia padrão for prescrita para a análise, a variabilidade aceitável pode ser tomada como o desvio padrão de reprodutibilidade, obtido durante programas interlaboratoriais.

**Por referência a um modelo generalizado:** O valor da variabilidade aceitável (desvio padrão) pode ser obtido de um modelo generalizado de variabilidade, tal como “Curva de Horwitz”. Entretanto, enquanto este modelo provê um quadro geral da variabilidade, desvios substanciais dele podem surgir para uma determinada metodologia em particular. Ele deve ser utilizado quando nenhuma outra informação mais específica estiver disponível.

Pode parecer que qualquer tentativa para se estimar uma variabilidade aceitável, por referência a um modelo generalizado, seja uma tarefa impossível, pois as metodologias analíticas são compostas por quase infinitas combinações de dissolução, limpeza e procedimentos de medição. Estas inumeráveis combinações são ainda aplicáveis a substâncias puras e misturas complexas, sólidas, líquidas e gasosas e ainda mais, por analistas com graus de competência os mais variados. No entanto, a despeito desta complexidade, e segundo Horwitz [19], uma variabilidade analítica aceitável pode ser sumarizada pela expressão:

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

onde:

CV % = Coeficiente de variação, em porcentagem

C = Concentração, expressa em fração decimal, ou seja:

$$100 \% = 1 \quad 1\% = 0,01 \quad 1\text{ppm} = 1.10^{-6}$$

A figura 2.4.1 representa graficamente esta expressão, e considera uma faixa de valores de  $1.10^{-8}$  a  $1.10^0$ , expressos em fração decimal.

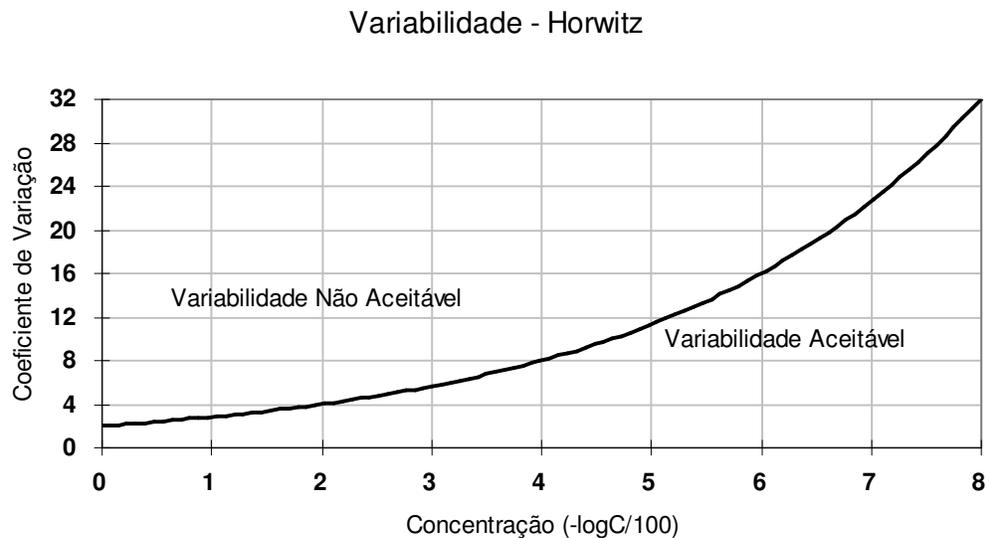


Figura 2.4.1 - Curva de Horwitz

Toda equação do tipo  $y = Ax^B$ , pode ser melhor visualizada, como uma reta, alterando-se as escalas para a forma logarítmica.

Pode-se, portanto alterar o eixo das abscissas para "Nível da Propriedade" e o eixo das ordenadas para "Desvio Padrão ou Desvio Padrão Aceitável" e utilizando escalas logarítmicas, de modo a facilitar a visualização da variabilidade em função do nível da propriedade.

Portanto, sendo o Coeficiente de variação (CV%), o Desvio Padrão Relativo Entre Laboratórios (RSD<sub>R</sub>%) ou Coeficiente de Variação Robusto, pode-se estimar o Desvio Padrão Aceitável entre laboratórios, ou seja,

$$CV\% = RSD_R\%$$

ou

$$RSD_R\% = 2^{(1-0,5 \cdot \log C)} = 2 \cdot C^{(-0,1505)} \quad (19)$$

O desvio padrão aceitável entre laboratórios será:

$$RSD_R\% = \frac{S_a}{md} \cdot 100$$

$$S_a = \frac{md \cdot RSD_R\%}{100} = \frac{md \cdot 2 \cdot C^{(-0,1505)}}{100}$$

onde:

$S_a$  = Variabilidade aceitável ou desvio padrão aceitável

md = valor da mediana, representativa do nível da propriedade, em porcentagem

Como a mediana (md) é expressa em porcentagem e a concentração (C) é expressa em decimais, então,  $md = 100 C$ , e portanto, tem-se:

$$S_a = 0,04 \cdot md^{0,8495} \quad (20)$$

Expressão esta que permite estimar o desvio padrão aceitável em função do valor do nível da propriedade, expressa pela mediana, em porcentagem.

A figura 2.4.2 representa graficamente esta expressão, considerando a faixa de valores de 0,01 a 100, expressos em percentagem.

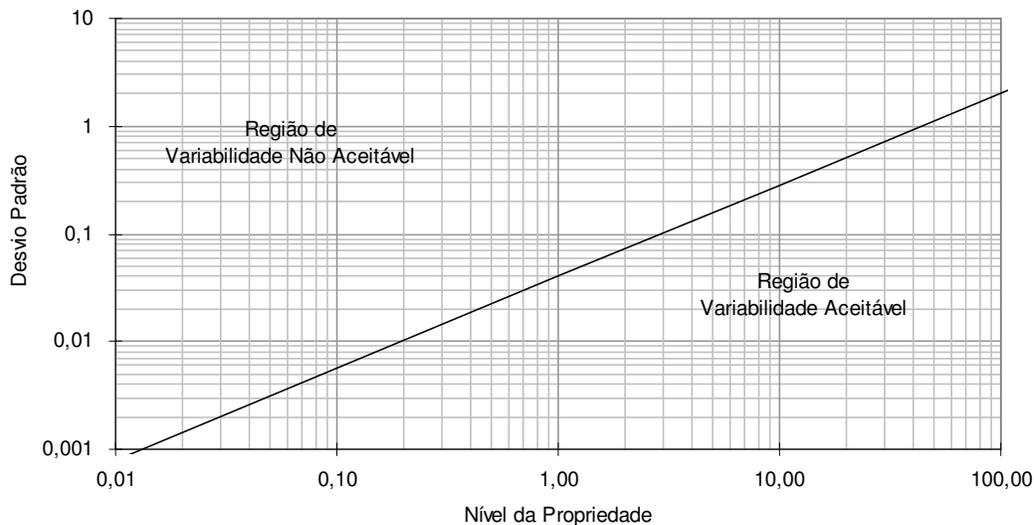


Figura 2.4.2 - Curva de Horwitz (linearizada)

Estudos mais recentes realizados por Thompson [20] mostram que a equação de Horwitz, quando o nível da propriedade, for expresso em decimais (C),

$$S_a = 0,02.C^{0,8495}$$

pode ser substituída pelas equações:

$$S_a = 0,22.C \quad \text{se} \quad C < 1,2 \cdot 10^{-7}$$

$$S_a = 0,02.C^{0,8495} \quad \text{se} \quad 1,2 \cdot 10^{-7} \leq C \leq 0,138$$

$$S_a = 0,01.C^{0,5} \quad \text{se} \quad C > 0,138$$

ou, quando o nível da propriedade, for expresso em porcentagem (md), a equação

$$S_a = 0,04.md^{0,8495},$$

pode ser substituída pelas equações :

$$S_a = 0,22.md \quad \text{se} \quad md < 0,000012\%$$

$$S_a = 0,04.md^{0,8495} \quad \text{se} \quad 0,000012\% \leq md \leq 13,8\%$$

$$S_a = 0,1.md^{0,5} \quad \text{se} \quad md > 13,8\%$$

A figura 2.4.3 representa graficamente estas expressões, considerando uma faixa de 0,0000001 a 100, expressa em porcentagem.

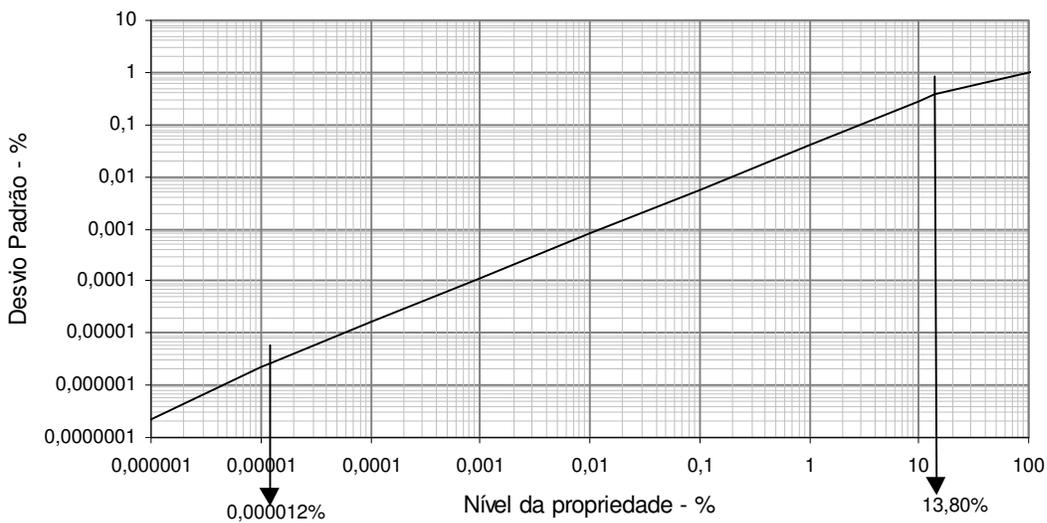


Figura 2.4.3 - Curva de Horwitz-Thompson (linearizada)

## **2.5 Erros Sistemáticos, Aleatórios e Ocasionais**

É importante em análises químicas, ter conhecimento dos tipos de erros que são eventualmente cometidos, bem como quais as fontes que os originam, de modo a que se possa direcionar as ações corretivas e preventivas a serem tomadas.

### **2.5.1 Classificação dos erros**

Erros Sistemáticos:

- São sempre de mesmo sinal e magnitude.
- São constantes, não importa quantas medidas sejam feitas.

Erros Aleatórios:

- Variam em sinal e magnitude e são imprevisíveis.
- Se várias medições são realizadas, a média dos erros aleatórios tende a zero.

Erros ocasionais:

- São simplesmente enganos que ocorrem e que produzem resultados errados

### **2.5.2 Fontes de erros**

Ao realizar um ensaio, ou mais especificamente, uma análise química, diversas são as fontes de erros a que se está sujeito. Conforme mostrado por Taylor [14], as figuras 2.5.1, 2.5.2 e 2.5.3 apresentam as principais fontes de erros, durante uma análise química.

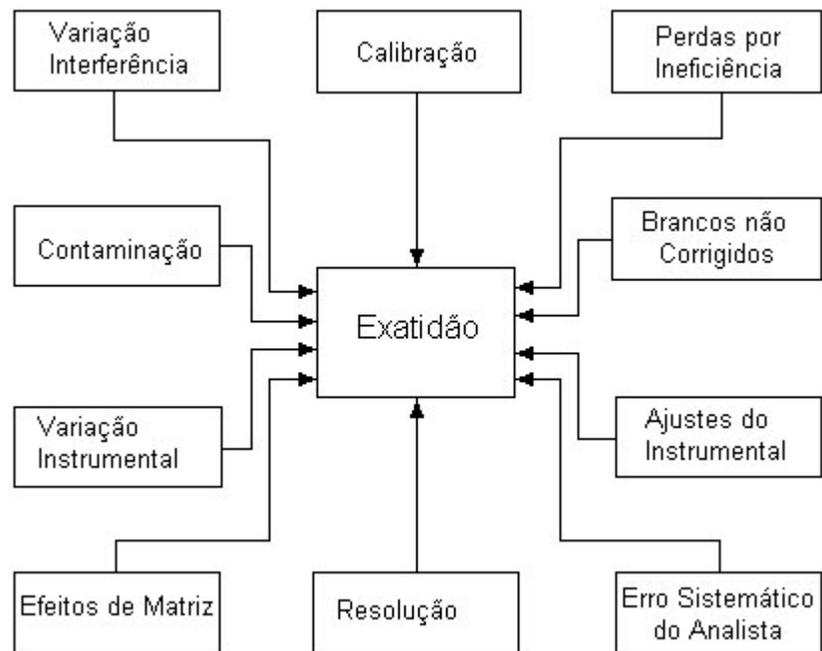


Figura 2.5.1 - Fontes de erros de caráter sistemático

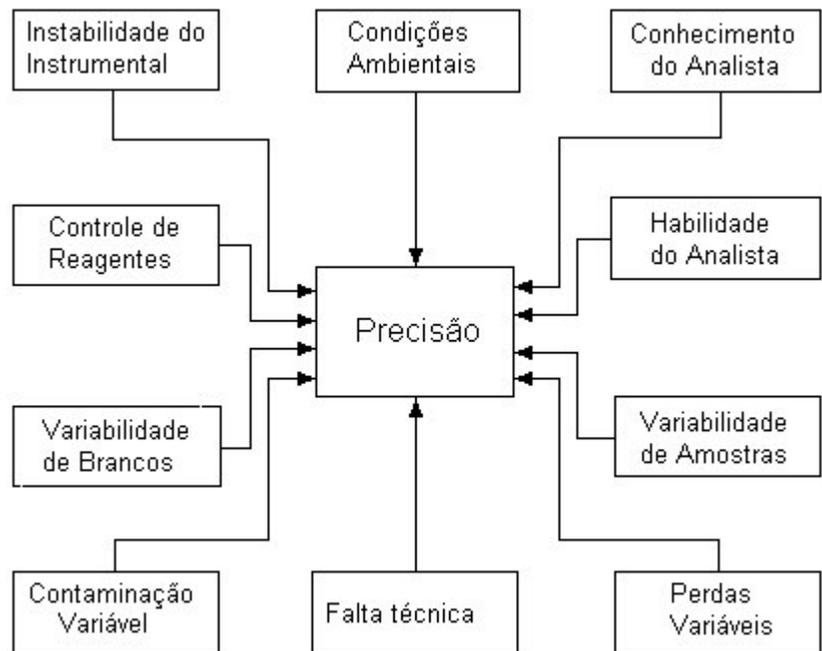


Figura 2.5.2 - Fontes de erros de caráter aleatório

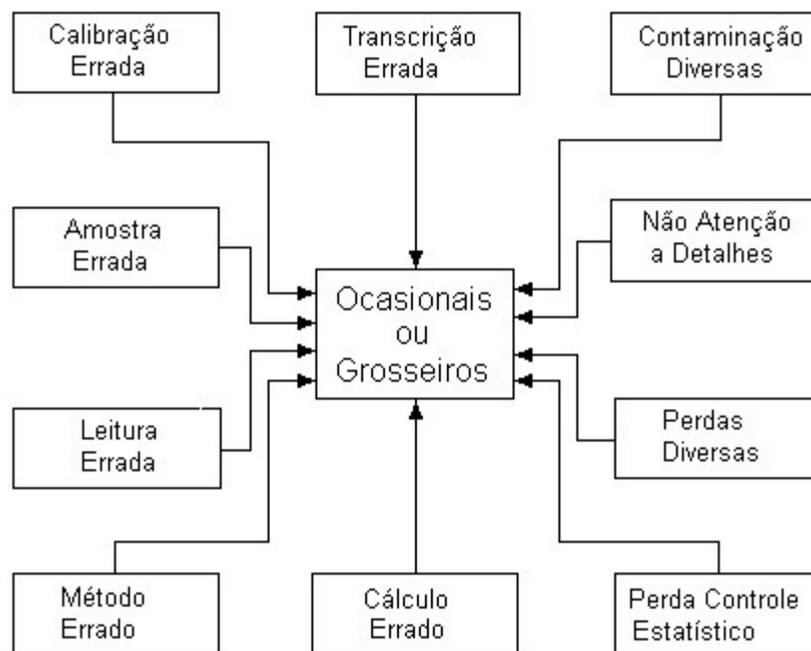


Figura 2.5.3 - Fontes de erros de caráter sistemático ou aleatório

### 2.5.3 Comentários sobre algumas fontes de erros em análises químicas.

**Falta de Calibração:** O instrumental analítico não calibrado gera a possibilidade de erros de caráter sistemático, ou seja, os resultados serão mais baixos ou mais altos em ambas amostras.

**Variação por Contaminação:** Reagentes ou Produto Contaminado. No caso de produto contaminado, o teor será sempre para menos ou para mais, gerando erros de caráter sistemático.

**Erro sistemático do analista:** É todo erro que influencie, de uma mesma forma, ambas as amostras ensaiadas. Vejamos alguns tipos que se enquadrem neste caso:

- O analista expressa o resultado em outra forma que a solicitada. Expressar o resultado do ensaio de cálcio, utilizando metodologia oficial, em %, como CaO ao invés de Ca. Isto resulta em valores mais altos em ambas as amostras. Este tipo

é normalmente considerado erro ocasional ou grosseiro e tem caráter sistemático. Poderia se enquadrar na fonte de erro denominada “Método Errado”

- O analista utiliza uma constante errada na expressão para o cálculo do resultado do ensaio. Normalmente este erro influencia ambas as amostras. Este tipo é normalmente considerado erro ocasional ou grosseiro e tem caráter sistemático. Poderia se enquadrar na fonte de erro denominada “Cálculo Errado”.

- O analista usa uma solução cujo fator esteja errado (também não importa o motivo pelo qual ele esteja errado, seja porque a solução foi contaminada, ou porque perdeu a validade, ou ainda porque foi calculada erroneamente, etc.). Aqui também a influência será em ambas as amostras. Este tipo é normalmente considerado erro ocasional ou grosseiro e tem caráter sistemático. Poderia se enquadrar na fonte de erro denominada “Contaminação Diversas”.

O analista simplifica (por conta própria) a metodologia. Logicamente esta metodologia simplificada será utilizada em todas as amostras. A simplificação feita pode acarretar em resultados obtidos com valores inferiores ou superiores aos que seriam com a metodologia original.

**Calibração Errada:** Este tipo de erro normalmente é considerado erro ocasional ou grosseiro e tem caráter sistemático, porque geralmente a calibração é pontual e assim sendo, muito provavelmente o valor a ser medido em ambas as amostras, em torno do ponto onde o equipamento foi calibrado, apresentará um erro sempre para mais ou sempre para menos dependendo do erro feito na calibração. No entanto, se a calibração for multipontual, então a curva representativa da calibração “errada”, pode estar, por exemplo, mais inclinada que a curva que seria representativa em uma calibração “correta”. Assim sendo, pontos nesta curva de calibração “errada” que estejam situados abaixo do ponto de concordância das duas curvas de calibração (errada e correta) dão valores mais baixos e pontos acima dão valores mais altos, gerando erros de caráter aleatório. Se a curva “errada” estiver menos inclinada em relação a curva de calibração “correta”, os pontos na curva representativa da calibração errada que estiverem abaixo do ponto de concordância das curvas de calibração (errada e correta), dão

valores mais altos e pontos acima dão valores mais baixos, também gerando erros de caráter aleatório. Se ambas as amostras apresentarem valores abaixo ou acima do ponto de concordância os erros gerados têm caráter sistemático.

**Leitura Errada:** Este tipo de erro normalmente é classificado como erro ocasional ou grosseiro e tem caráter aleatório, pois se admite que essa leitura errada seja esporádica, ou seja, aconteça ao acaso em apenas uma amostra. No entanto, este tipo de erro pode ter caráter sistemático quando a leitura errada, por qualquer motivo for feita em ambas amostras, como por exemplo, por indução, ou seja, a leitura na primeira amostra foi errada e conseqüentemente por influência da primeira, a leitura na segunda amostra também foi errada.

## **Capítulo 3**

### **3. Proposição de Novo Modelo – Elipse de Confiança Aceitável**

#### **3.1 Introdução**

A proposição deste novo modelo ‘Elipse de Confiança Aceitável’ se deve a diversos problemas que foram observados, incluindo-se distorções, que ocorreram durante os últimos dez anos, quando da aplicação do modelo tradicional da elipse de confiança. O novo modelo proposto ‘Elipse de Confiança Aceitável’ se diferencia do atualmente em uso, modelo tradicional da elipse de confiança, pois considera não a variabilidade apresentada como consenso do grupo, mas sim uma variabilidade aceitável. Fornece um maior número de informações aos laboratórios que eventualmente se desviam dos demais, direcionando os esforços dos mesmos para sua eliminação.

Para que se possa fazer a proposição de um novo modelo para a interpretação de resultados de programas interlaboratoriais, é necessário levar em consideração os conceitos sobre os seguintes assuntos que foram explanados no capítulo anterior:

- Análise bivariada, para que seja possível distinguir os tipos de erros sistemáticos, aleatórios, que eventualmente estejam sendo cometidos.
- Análise dos Componentes Principais, para definir uma região de confiança a ser estabelecida, como base de interpretação dos resultados de análises químicas.
- Medida de posição central mais robusta em virtude de ser menos influenciada por resultados que sejam muito discrepantes do conjunto.
- Variabilidade Aceitável, uma vez que a variabilidade estimada a partir dos dados obtidos pode nem sempre ser representativa do bom desempenho dos laboratórios.
- Erros Sistemáticos, Aleatórios e Ocasionais, uma vez que esses podem ser associados às suas fontes de origem, permitindo que informações dirigidas sejam dadas aos laboratórios para que estes possam tomar as ações corretivas e preventivas pertinentes..

### **3.2 Metodologia para obtenção da Elipse de Confiança Aceitável**

#### **3.2.1 Região de confiança**

Como foi visto anteriormente, ao se analisar simultaneamente duas variáveis, ou seja, os resultados de dois conjuntos de valores, obtém-se como região de confiança, uma região com formato elíptico a qual é denominada de Elipse de Confiança.

Considerando pares de resultados provenientes de um certo número de laboratórios, onde  $x_i$  é o resultado da amostra A para o laboratório  $i$ , e analogamente  $y_i$  é o resultado da amostra B para o laboratório  $i$ , pode-se obter para estes pares, as seguintes estatísticas:

**n:** o número de pares de resultados (número de laboratórios).

**Mediana (md):** A mediana é o valor central do grupo, isto é, metade dos resultados é maior do que ela e a outra metade dos resultados é menor do que ela. Ela é calculada a partir da ordenação dos valores (do menor ao maior). Se n for ímpar, a mediana é um único valor central. Se n for par, a mediana é o valor médio dos dois valores centrais.

**Desvio padrão aceitável ( $S_a$ ):** O desvio padrão aceitável é calculado, segundo Horwitz [19]-Thompson [20], como a máxima variabilidade aceita em função do nível da propriedade em estudo.

**Covariância aceitável ( $S_{axy}$ ):** A covariância aceitável é função das variabilidades consideradas aceitáveis para as duas amostras e do coeficiente de correlação crítico considerado como aceitável entre as amostras, e é dada pela expressão:

$$S_{axy} = r_{axy} \cdot S_{ax} \cdot S_{ay}$$

**Coefficiente de correlação ( $r_{axy}$ ):** O coeficiente de correlação considerado como aceitável ( $r_{axy}$ ) entre as amostras x e y é um valor crítico, o qual é função do número de laboratórios e do nível de confiança adotado.

### 3.2.2 Obtenção e Construção da Elipse de Confiança Aceitável

Matematicamente pode-se obter e construir uma elipse utilizando sua equação, seja na forma cartesiana como na forma paramétrica.

Cartesiana:  $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$

Paramétrica:  $x = a \cdot \cos(t)$     $y = b \cdot \sin(t)$

Levando-se em consideração a equação na forma cartesiana e substituindo-se as estatísticas da equação (17) mostrada anteriormente, pelas estatísticas acima mencionadas, ou seja:

- a média da variável  $x$  ( $\bar{x}$ ), pela mediana da variável  $x$  ( $md_x$ ).
- a média da variável  $y$  ( $\bar{y}$ ), pela mediana da variável  $y$  ( $md_y$ ).
- o desvio padrão da variável  $x$  ( $S_x$ ), pelo desvio padrão aceitável para a variável  $x$  ( $S_{ax}$ ).
- o desvio padrão da variável  $y$  ( $S_y$ ), pelo desvio padrão aceitável para a variável  $y$  ( $S_{ay}$ ).
- o coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r_{xy}$ ) das duas variáveis, pelo coeficiente de correlação aceitável ou crítico ( $r_{axy}$ ).
- a covariância das variáveis  $x$  e  $y$  ( $S_{xy}$ ), pela covariância aceitável das variáveis  $x$  e  $y$  ( $S_{axy}$ ), sendo  $S_{axy} = r_{axy} \cdot S_{ax} \cdot S_{ay}$ .

Quando se trabalha com bivariadas normais, cada variável é representada por distribuição normal do tipo  $X = N(\mu, \sigma^2)$ , sendo a distribuição de Hotelling ( $T^2$ ) conhecida e podendo-se calcular uma região com um grau de confiança conhecido. No entanto, ao substituir a média pela mediana, como estatística de posição central nas variáveis em questão, faz-se necessário conhecer a nova distribuição. Esta nova distribuição a ser ainda definida fica como desafio a ser enfrentado, para que o cálculo possa ser feito com um grau de confiança de 95%. Utilizando a mediana como parâmetro de posição central e supondo-se conhecida a distribuição de Hotelling ( $T^2$ ), será mostrada as vantagens deste modelo que está sendo proposto, em relação ao utilizado com a elipse tradicional.

Portanto,  $T^2$ , como aproximação da distribuição  $\chi^2$ , é dada pela expressão:

$$T^2 = \frac{2 \cdot (n-1) \cdot F_\alpha}{n-2}$$

sendo

$n$  = número de pares ou de laboratórios

$F_\alpha$  = parâmetro da distribuição de Fisher (F) para 2 e  $n-2$  graus de liberdade e nível de significância  $\alpha$

Portanto, a equação da ‘Elipse de Confiança Aceitável’, levando -se em consideração as medianas como medida de posição central e os desvios padrão de Horwitz-Thompson como estimativa das variabilidades aceitáveis, em termos das coordenadas  $x$  e  $y$  será:

$$T^2 = \frac{(x_i - md_x)^2 \cdot (S_{ay})^2 - 2(x_i - md_x)(y_i - md_y)S_{axy} + (y_i - md_y)^2 \cdot (S_{ax})^2}{(S_{ax})^2 \cdot (S_{ay})^2 - (S_{axy})^2} \quad (21)$$

onde:

$x_i$  e  $y_i$  = par de valores do laboratório  $i$

$md_x$  = mediana dos valores da amostra A

$md_y$  = mediana dos valores da amostra B

$S_{ax}$  = Variabilidade Aceitável para a amostra A (Horwitz<sup>19</sup>-Thompson<sup>20</sup>),

$S_{ay}$  = Variabilidade Aceitável para a amostra B (Horwitz<sup>19</sup>-Thompson<sup>20</sup>),

$S_{axy}$  = ‘Covariância aceitável das amostras  $x$  e  $y$ ’, sendo  $S_{axy} = r_{axy} \cdot S_{ax} \cdot S_{ay}$

$r_{axy}$  = coeficiente de correlação aceitável entre as amostras  $x$  e  $y$ , função de  $n$  e do grau de confiança (Tabela 3.1).

Dados  $(x_i, y_i)$ ,  $i=1,2,3,\dots,n$ , sendo  $n$  o número de dados provenientes de uma distribuição normal bivariada com coeficiente de correlação igual a zero

( $\rho=0$ ),  $t = \frac{\rho \cdot \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-\rho^2}}$  é distribuído como a distribuição t com  $(n-2)$  graus

de liberdade.

Tabela 3.1 - Valor Crítico para o Coeficiente de Correlação (r)

Número de Laboratórios	Nível de Confiança		
	90%	95%	99%
3	0,987 7	0,996 9	0,999 9
4	0,900 0	0,950 0	0,990 0
5	0,805 4	0,878 3	0,958 7
6	0,729 3	0,811 4	0,917 2
8	0,621 5	0,706 7	0,834 3
10	0,549 4	0,631 9	0,764 6
15	0,440 9	0,514 0	0,641 1
20	0,378 3	0,443 8	0,561 4
25	0,336 5	0,396 1	0,505 2
30	0,306 1	0,361 0	0,462 9
40	0,263 8	0,312 0	0,402 6
50	0,235 3	0,278 7	0,361 0
60	0,214 4	0,254 2	0,330 1
70	0,198 2	0,235 2	0,306 0
80	0,185 2	0,219 9	0,286 4
90	0,174 5	0,207 2	0,270 2
100	0,165 4	0,196 6	0,256 5

Fonte: Optimization and Variation Reduction in Quality - Wayne A. Taylor

Comentários:

Coeficiente de correlação ou Covariância normalizada: Em casos, onde as estatísticas, como média e desvio padrão são obtidos do conjunto de resultados, a grandeza habitualmente usada como associação estatística é a covariância normalizada ou Coeficiente de Correlação Linear de Pearson, como já vimos quando do estudo da análise bivariada, e é dada pela expressão:

$$r_{xy} = \frac{S_{xy}}{S_x S_y}$$

O coeficiente de correlação  $\rho_{(x,y)}$  é um parâmetro pertencente à população e como todos os parâmetros estatísticos  $\mu_x, \mu_y, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_{xy}$ , também pode ser estimado por meio de amostras.

No entanto, neste estudo não há interesse de estimarmos o coeficiente de correlação por meio de amostras, mas sim de verificarmos qual o coeficiente de correlação aceitável a ser adotado para obtermos a covariância aceitável das variáveis.

$$S_{axy} = r_{axy} S_{ax} S_{ay}$$

onde:

$r_{axy}$  = Covariância normalizada aceitável ou Coeficiente de correlação aceitável

$S_{axy}$  = Covariância aceitável

$S_{ax}$  = desvio padrão aceitável para a variável x

$S_{ay}$  = desvio padrão aceitável para a variável y

Portanto, com nível de confiança conhecido e com o número de pontos utilizados, pode-se estimar qual o coeficiente de correlação ou a covariância normalizada a ser considerada como aceitável, na tabela 3.1 e calcular a covariância aceitável, necessária a obtenção da elipse de confiança aceitável.

### **3.2.3 Formato e Dimensão da Elipse de Confiança Aceitável**

O formato e a dimensão da elipse de confiança aceitável depende do nível da propriedade, do grau de confiança e do número de participantes, sendo independente dos resultados obtidos pelos participantes.

Pode-se verificar o formato e a dimensão da elipse de confiança aceitável, aplicando-se o novo modelo, em conjuntos de resultados provenientes de duas amostras A e B, tomando-se como exemplo um programa interlaboratorial que apresente as seguintes estatísticas:

Amostras:	A	B
Médias:	1,97	2,02
Desvio padrão aceitável:	0,07	0,07

Se estas estatísticas forem obtidas com 4 pontos, independentemente da dispersão dos valores, tem-se uma elipse com a seguinte forma:

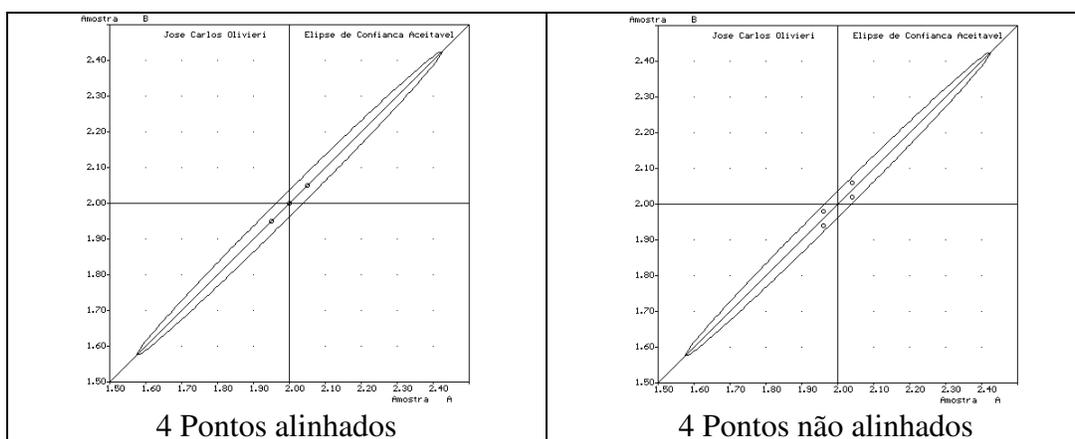


Figura 3.1 a – Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 4 pontos

Se estas estatísticas forem obtidas com 6 pontos, independentemente da dispersão dos valores, tem-se uma elipse com a seguinte forma:

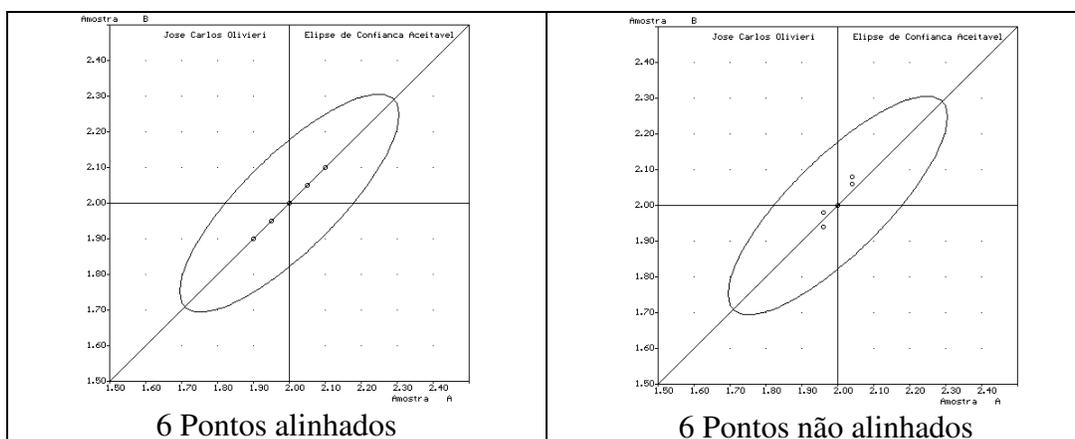


Figura 3.1 b – Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 6 pontos

Se estas estatísticas forem obtidas com 8 pontos, independentemente da dispersão dos valores, tem-se uma elipse com a seguinte forma:

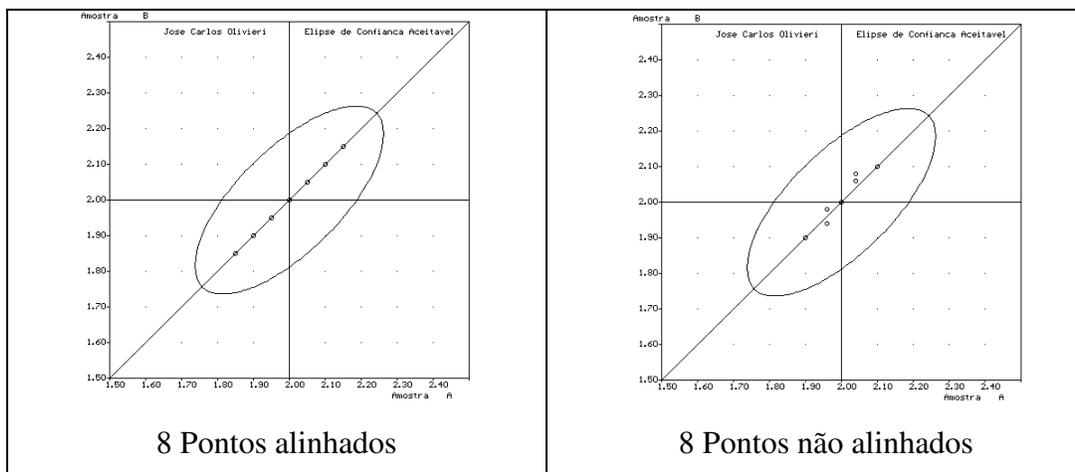


Figura 3.1 c – Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 8 pontos

Se estas estatísticas forem obtidas com 16 pontos, independentemente da dispersão dos valores, tem-se uma elipse com a seguinte forma:

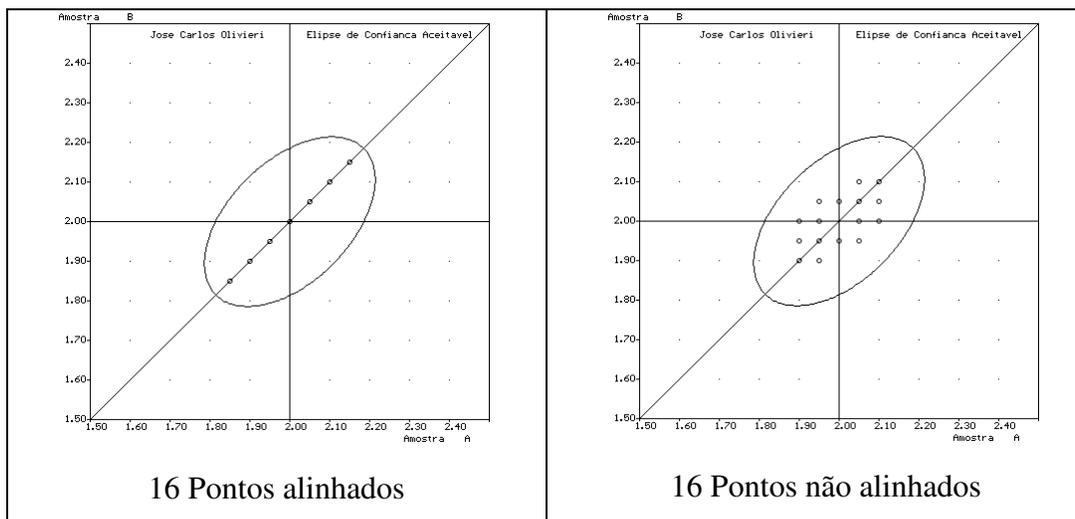


Figura 3.1 d – Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 16 pontos

Se estas estatísticas forem obtidas com 32 pontos, independentemente da dispersão dos valores, tem-se uma elipse com a seguinte forma:

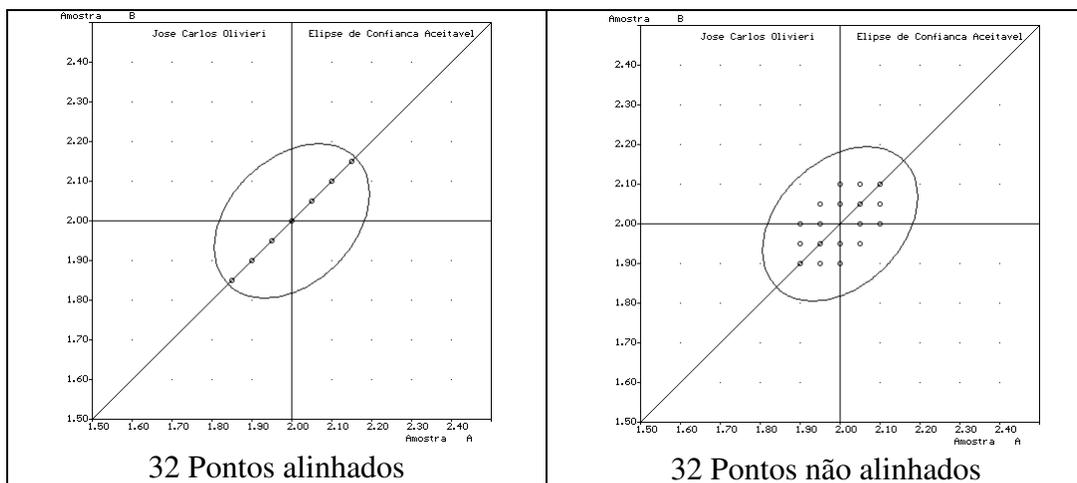


Figura 3.1 e – Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 32 pontos

Se estas estatísticas forem obtidas com 64 pontos, independentemente da dispersão dos valores, tem-se uma elipse com a seguinte forma:

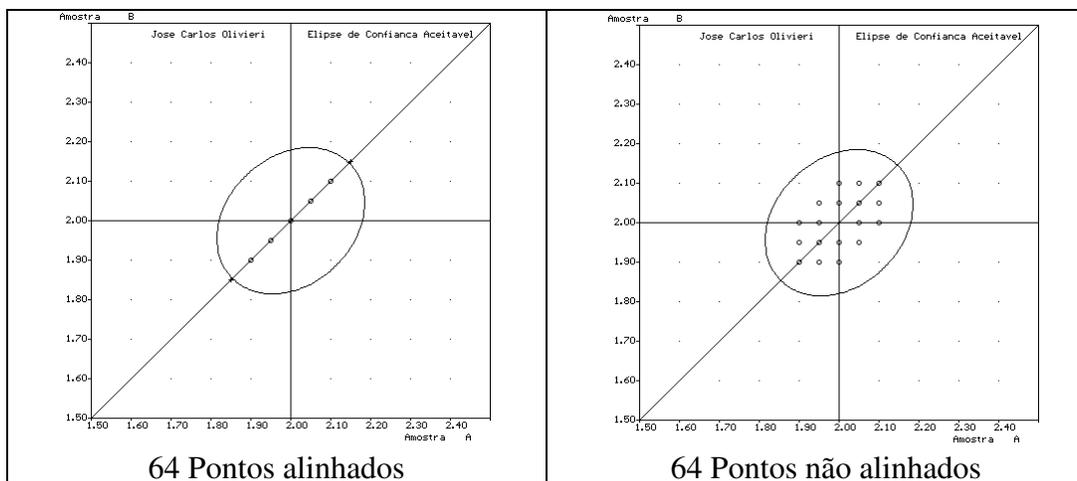


Figura 3.1 f – Formato e dimensão da elipse de confiança aceitável – 64 pontos

Pode-se observar nas figuras 3.1 acima apresentadas, que as elipses representadas para um mesmo número de pontos, apresentam o mesmo formato e dimensões independentemente da distribuição dos mesmos, enquanto que para número de pontos diferentes elas apresentam alteração no seu formato e dimensão.

### 3.3 Simulação de um Programa Interlaboratorial, utilizando o modelo proposto

A simulação a seguir é feita com a participação de 40 laboratórios fictícios analisando duas amostras designadas por A e B, com níveis da propriedade da ordem de 15% e 16%, respectivamente. Os resultados obtidos pelos laboratórios são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Resultados do programa interlaboratorial simulado

Lab.	Amostra		Lab.	Amostra	
	A	B		A	B
1	14,20	15,20	21	15,80	16,40
2	14,20	15,60	22	15,80	16,80
3	14,20	16,00	23	15,00	15,60
4	14,40	15,40	24	15,00	16,00
5	14,60	15,20	25*	18,00	19,00
6	14,60	15,60	26*	16,00	15,00
7	14,60	16,00	27*	18,00	17,00
8	14,60	16,40	28*	14,00	13,00
9	14,80	15,80	29*	18,00	13,00
10	15,00	15,20	30*	13,00	12,00
11	15,00	16,00	31*	12,00	19,00
12	15,00	16,40	32*	14,00	19,00
13	15,00	16,80	33*	16,00	19,00
14	15,20	16,20	34*	12,00	17,00
15	15,40	15,60	35*	12,00	15,00
16	15,40	16,00	36*	18,00	15,00
17	15,40	16,40	37*	12,00	13,00
18	15,40	16,80	38*	14,00	17,00
19	15,60	16,60	39*	17,00	20,00
20	15,80	16,00	40*	16,00	13,00

\* Laboratórios fora da elipse

A figura 3.2 apresenta um gráfico, com base no novo modelo, contendo uma elipse de confiança aceitável e o posicionamento de todos os pontos representativos dos 40 laboratórios participantes. Somente foram identificados os pontos situados fora da elipse.

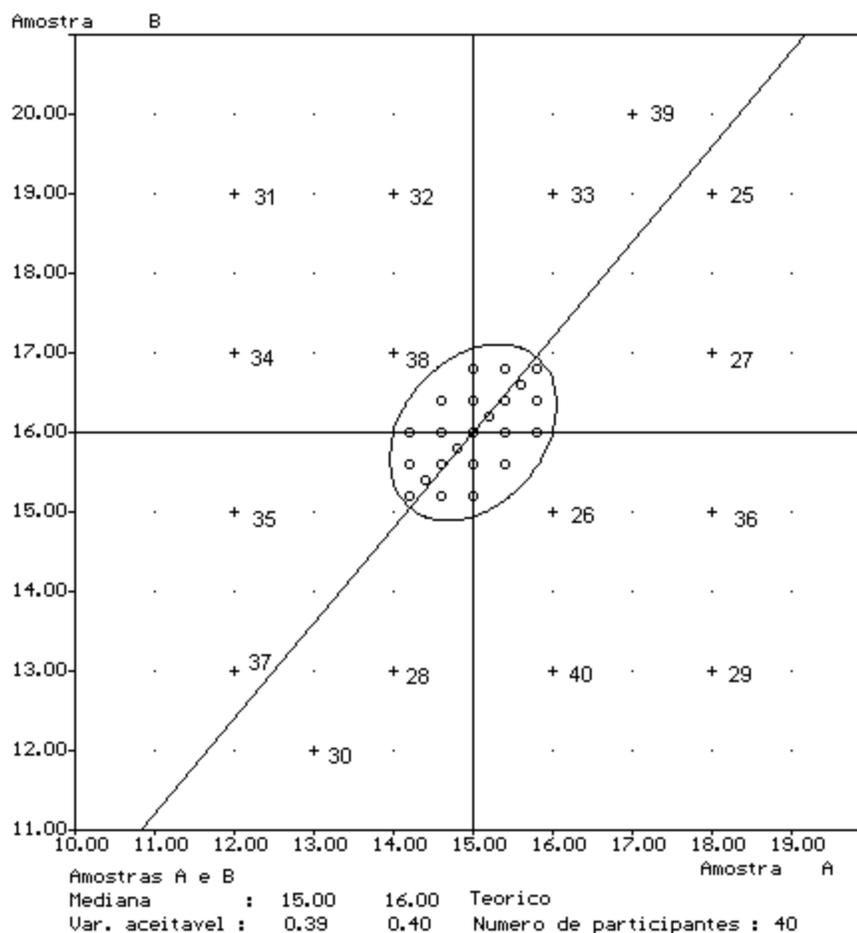


Figura 3.2 – Novo Modelo - Elipse de confiança aceitável

Dos 40 participantes, 24 (laboratórios codificados de 1 a 24) estão posicionados dentro da elipse aceitável, enquanto que 16 (laboratórios codificados de 25 a 40) estão posicionados fora da elipse aceitável.

**Pontos dentro da elipse:** indicam que existe compatibilidade entre os resultados destes laboratórios e que a variabilidade apresentada é aceitável. São considerados como laboratórios com bom desempenho;

**Pontos fora da elipse:** indicam que os resultados destes laboratórios não são compatíveis com os demais, sendo considerados, portanto, como dispersos. São considerados como laboratórios que apresentam problemas, ou seja, com

desempenho insatisfatório. Necessitam localizar as causas dos eventuais erros e tomar ações corretivas/preventivas para eventuais melhorias.

### **3.4 Associação das fontes de erros sistemáticos e aleatórios á configuração da elipse de confiança aceitável**

Pode-se fornecer informações, por meio de comentários aos laboratórios participantes, cujos pontos representativos de seus resultados se posicionaram fora da elipse de confiança aceitável, a qual foi gerada por este novo modelo utilizado na interpretação dos resultados do programa interlaboratorial, associando-os às fontes de erros com caráter sistemático e aleatório.

O responsável pelo laboratório poderá, analisando os comentários, direcionar os esforços para detectar a causa do problema, bem como tomar uma ação corretiva para sua eliminação e prevenir que ela torne a ocorrer.

A associação é feita em função do posicionamento dos pontos representativos dos laboratórios relativamente à elipse construída (fora da elipse), ao seu eixo maior (próximo ou afastado), bem como aos quadrantes do gráfico.

Laboratórios cujos pontos se situam fora da elipse de confiança aceitável, devem reexaminar seu procedimento de ensaio, localizando e corrigindo a provável fonte de desvio. Para estes laboratórios, a posição do ponto em relação ao eixo maior da elipse, fornece uma indicação do tipo de erro eventualmente cometido, ou seja:

- Próximo ao eixo maior da elipse, indica erro de caráter sistemático significativo e ocorre devido a condições adversas do laboratório, podendo ter origem em: modificações não permitidas na metodologia e instrumental não calibrado.

- Afastado do eixo maior da elipse, indica erro de caráter aleatório significativo e ocorre devido à variabilidade dentro do laboratório, podendo ter origem em: operador não devidamente treinado e erros ocasionais (erro de leitura, erro de cálculo, erro de conversão de valores, erro de transcrição de resultados etc.).

No entanto, com apenas esta indicação relativa, de “próximo” do eixo maior da elipse ou “afastado” do eixo maior da elipse, fica muito subjetiva a interpretação dos resultados, bem como dos comentários a serem feitos como orientação aos participantes. Na elipse apresentada na figura 3.2, por exemplo, não se saberia quais das seguintes afirmações seria a verdadeira:

- 1 - Os pontos 29 e 31 estão afastados do eixo principal e os pontos 25, 26, 27, 28, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 estão próximo, ou
- 2 - Os pontos 29, 31, 32, 34, 36, 40 estão afastados do eixo principal e os pontos 25, 26, 27, 28, 30, 33, 35, 37, 38, 39 estão próximos, ou ainda
- 3 - Os pontos 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40 estão afastados do eixo principal e os pontos 25 e 37 estão próximos.

Como se pode observar, os termos acima mencionados, “próximo” do eixo maior da elipse e “afastado” do eixo maior da elipse, são termos vagos, cuja interpretação é subjetiva, ou seja, não se sabe exatamente quando considerar “próximo” e quando considerar “afastado”.

Torna-se necessário, portanto, que seja estabelecida uma quantificação desses termos, e para tal, está sendo proposto a seguir um critério que estabelecerá limites definindo o que deve ser considerado “próximo” ou “afastado” do eixo maior da elipse.

### 3.5 Critério proposto para estabelecimento de limites entre tipos de erros

Para uma melhor explanação desse assunto será considerada, na figura 3.4, somente alguns dos pontos da figura 3.2 e apenas em um dos lados do eixo maior da elipse, pois dada a sua simetria, os pontos de um lado do eixo maior da elipse estariam posicionados no outro, se as amostras A e B, ao invés de serem posicionadas, respectivamente, nos eixos x e y, tivessem sido posicionadas nos eixos y e x.

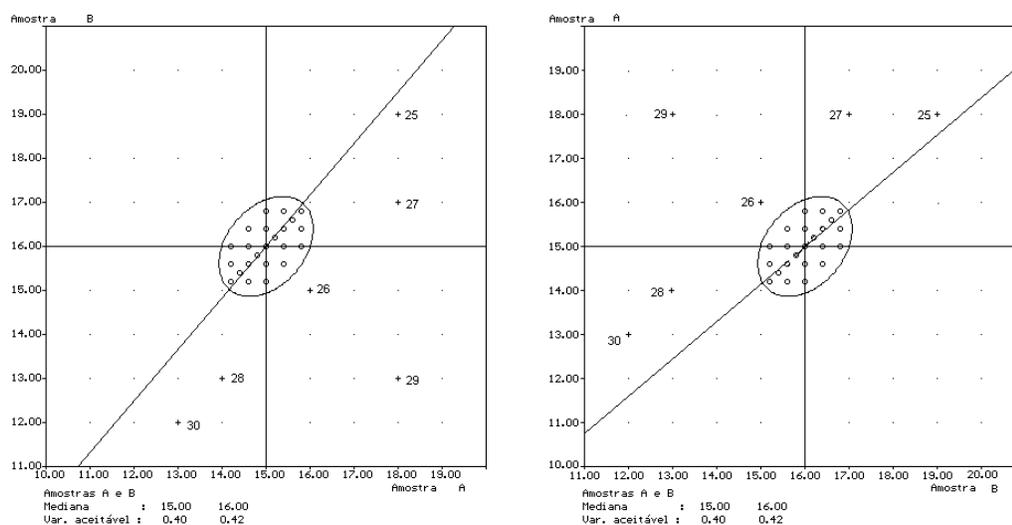


Figura 3.3 - Simetria em relação ao eixo maior da elipse

Portanto, para efeito de ilustração, será considerada a figura 3.4 abaixo tendo apenas os pontos 25, 26, 27, 28, 29 e 30 como pontos fora da elipse.

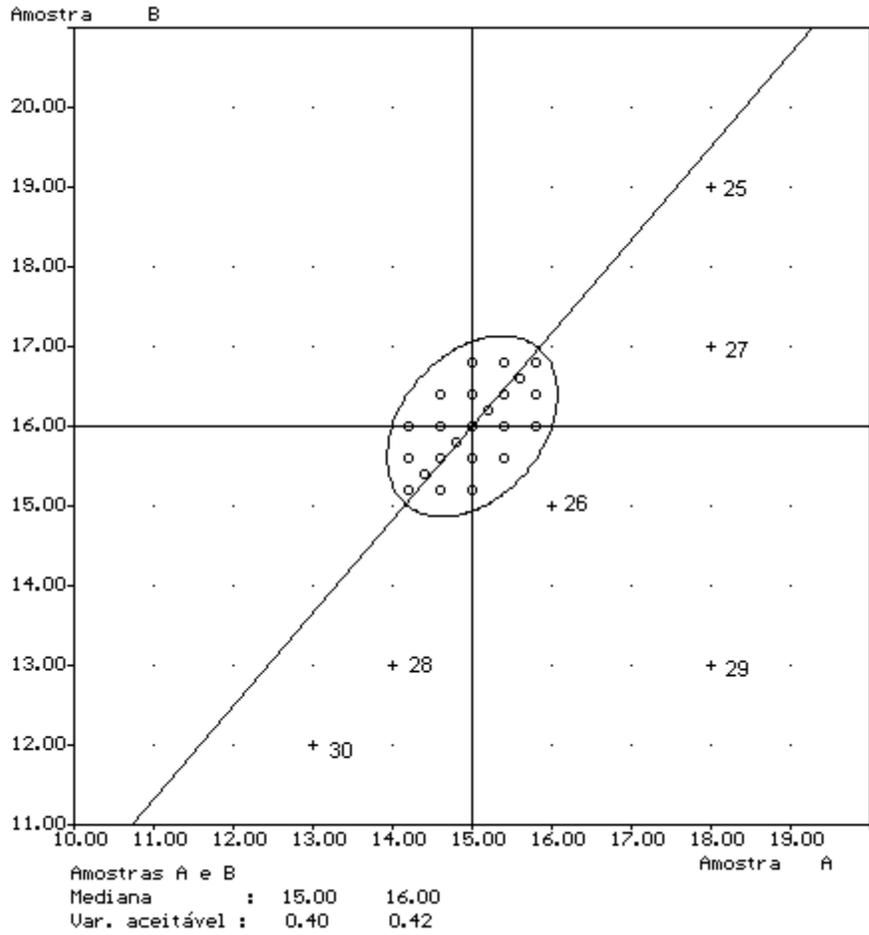


Figura 3.4 - Representação parcial dos pontos da figura 3.2

Portanto, para a figura 3.4 fica a questão. Quais das afirmações abaixo está correta?

- 1 - O ponto 29 está afastado do eixo principal e os pontos 25, 26, 27, 28, 30 estão próximos, ou
- 2 - Os pontos 26, 27, 28, 29, 30 estão afastados do eixo principal e o ponto 25 está próximo.

**3.5.1 Erros sistemáticos**

Uma vez que o erro aleatório é dado na direção do eixo menor da elipse, será considerado como ponto “próximo” do eixo maior da elipse, o ponto que se situar

na faixa compreendida entre as duas linhas paralelas ao eixo maior da elipse e que tangenciam a elipse nas duas extremidades de seu eixo menor (região A). O eixo menor da elipse de confiança aceitável define o erro aleatório máximo aceitável. Esta faixa será designada por Faixa de Erros Sistemáticos, como apresentado na figura 3.5.

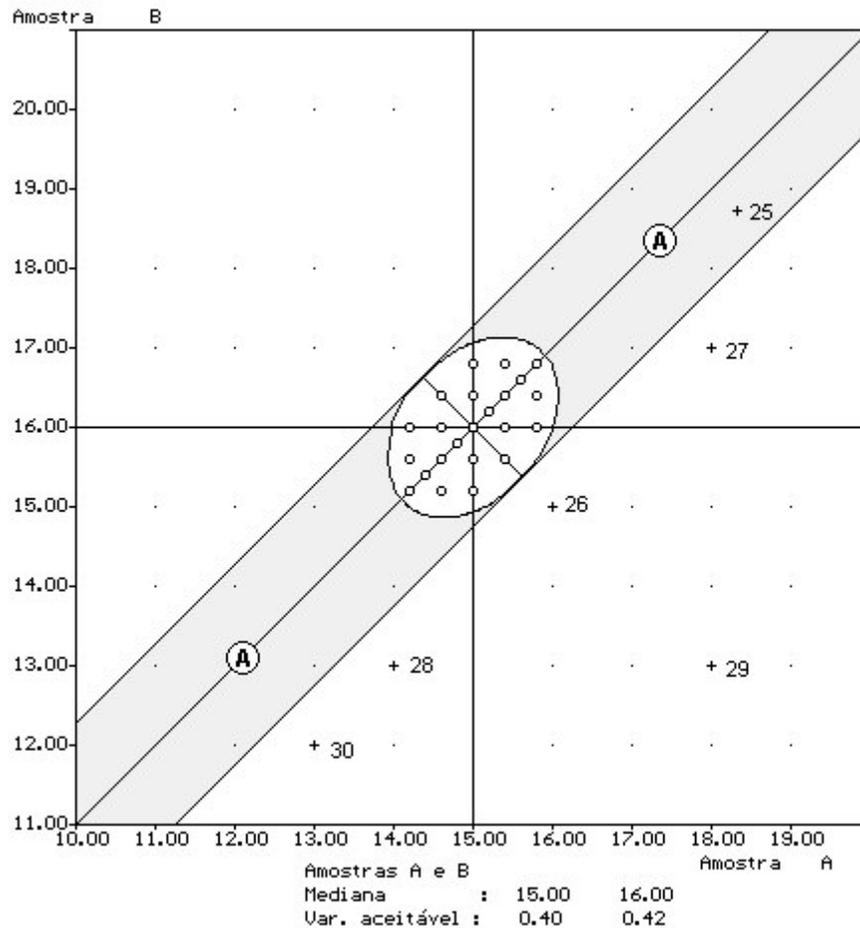


Figura 3.5 - Elipse de confiança aceitável. Faixa de Erros Sistemáticos – região A

Portanto, apenas a segunda afirmação feita acima seria correta, ou seja, será considerado como ponto próximo do eixo maior da elipse, apenas o ponto 25. Neste caso, qualquer ação corretiva de caráter sistemático (que corrigirá ambos os valores do par, para mais ou para menos), terá como consequência o deslocamento do ponto em direção da elipse e se a ação corretiva for eficaz, o deslocamento do ponto será para dentro da elipse.

### 3.5.2 Erros aleatórios

Pode-se traçar, ainda, além das diagonais, retas perpendiculares aos eixos x e y e que tangenciam a elipse, estabelecendo duas faixas, uma delas será vertical, para a variabilidade máxima aceitável da amostra A, e outra será horizontal para a variabilidade máxima aceitável da amostra B. Desta forma é possível avaliar se os desvios são provenientes de resultados obtidos: na amostra A ou na amostra B (Região B); somente na amostra A (Região C); somente na amostra B (Região D); ou então, simultaneamente nas amostras A e B (Região F), como apresentado na figura 3.6.

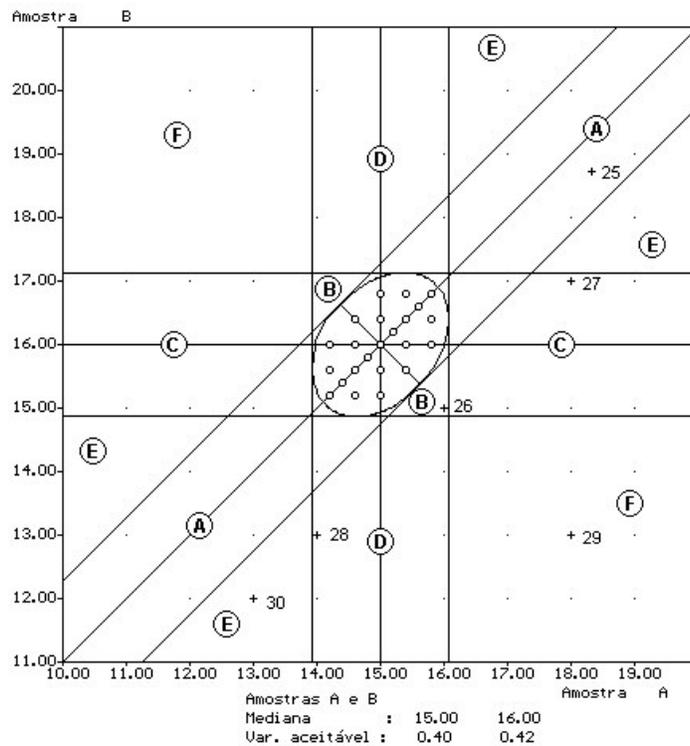


Figura 3.6 - Elipse de confiança aceitável  
Faixas de Limites para Variabilidades Aceitáveis – Regiões

Ponto (fora da elipse e fora da faixa de erros sistemáticos) que se posiciona na intersecção das duas faixas, horizontal e vertical (região B), apresenta erro de carácter aleatório na amostra A ou na amostra B (Figura 3.7). Neste caso, para o ponto 26, uma ação corretiva de carácter aleatório (que corrigirá o valor da amostra A ou o valor da amostra B), terá como consequência o deslocamento do ponto em direção da elipse e se a ação corretiva for eficaz, o deslocamento do ponto será para dentro da elipse.

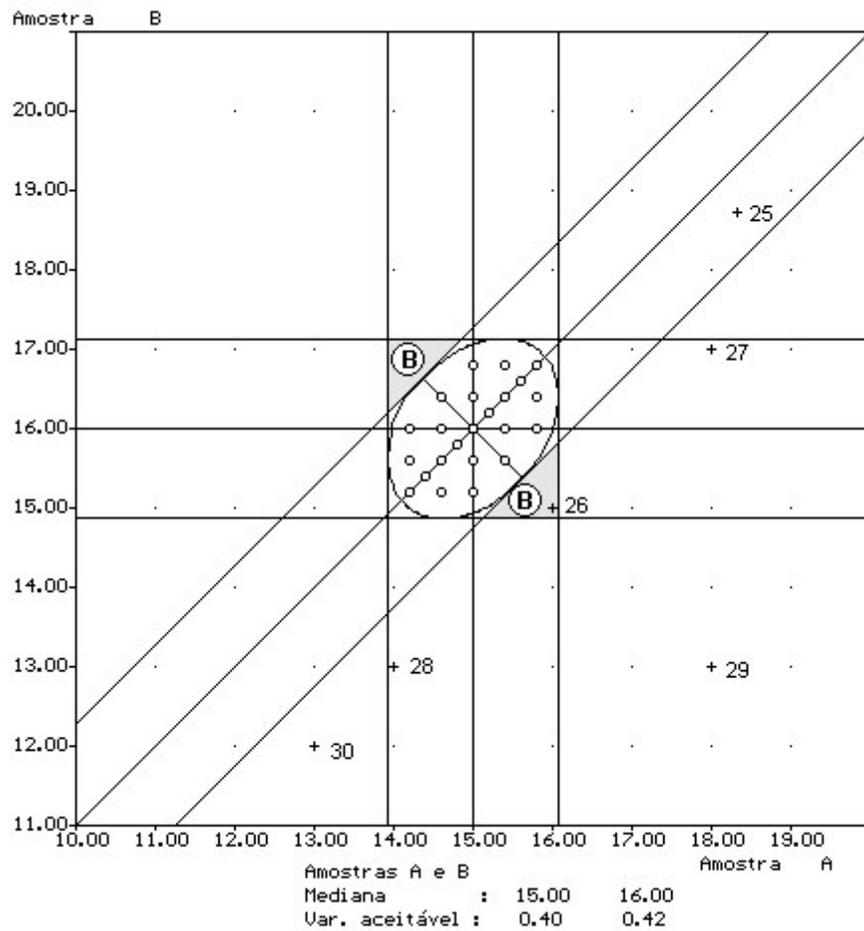


Figura 3.7 – Faixa de Erros Aleatórios – região B

Ponto (fora da elipse, fora da faixa de erros sistemáticos e fora da intersecção acima mencionada) que se posiciona na faixa horizontal (região C), apresenta erro de caráter aleatório na amostra A (Figura 3.8). Neste caso, para o ponto 27, uma ação corretiva de caráter aleatório (que corrigirá provavelmente o valor da amostra A), terá como consequência o deslocamento do ponto em direção da elipse e se a ação corretiva for eficaz, o deslocamento do ponto será para dentro da elipse.

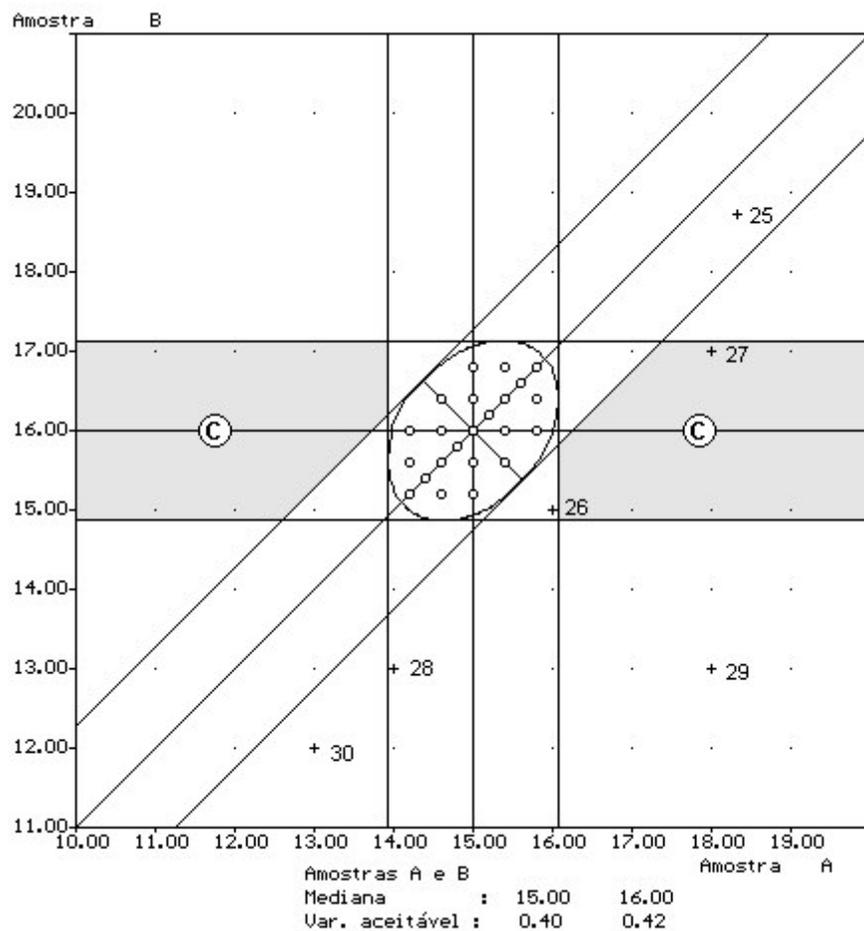


Figura 3.8 - Faixa de Erros Aleatórios – região C

Ponto (fora da elipse, fora da faixa de erros sistemáticos e fora da intersecção acima mencionada) que se posiciona na faixa vertical (região D), apresenta erro de caráter aleatório na amostra B (Figura 3.9). Neste caso, para o ponto 28, uma ação corretiva de caráter aleatório (que corrigirá provavelmente o valor da amostra B), terá como consequência o deslocamento do ponto em direção da elipse e se a ação corretiva for eficaz, o deslocamento do ponto será para dentro da elipse.

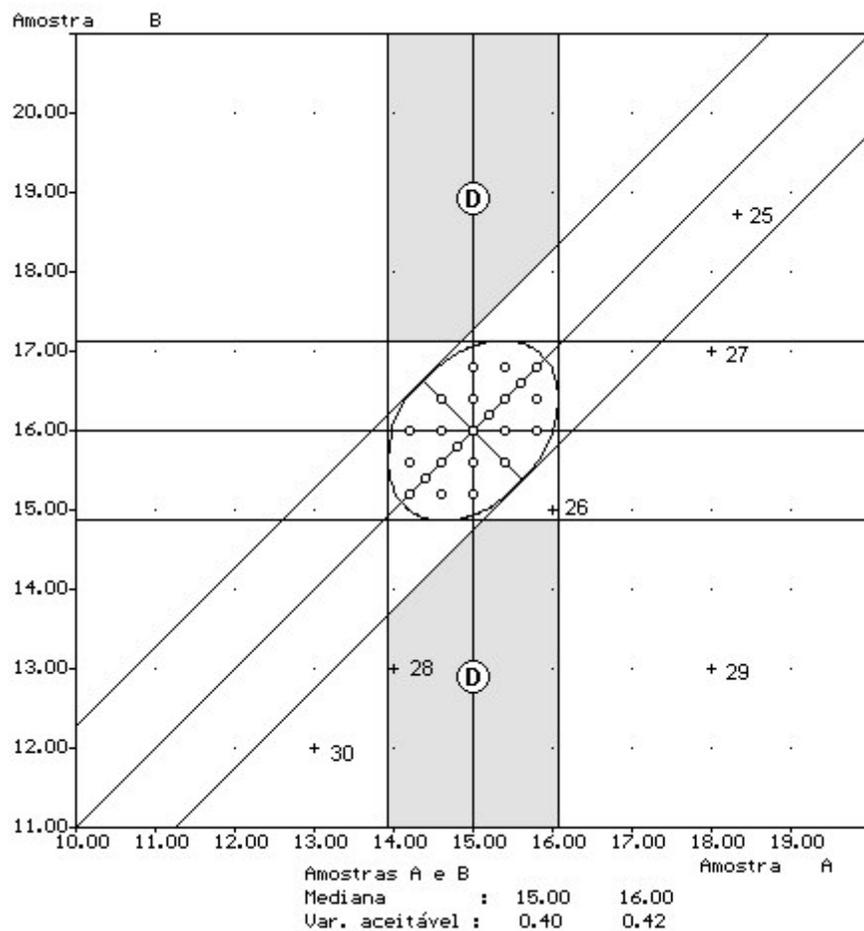


Figura 3.9 - Faixa de Erros Aleatórios – região D

Ponto (fora da elipse, fora da faixa de erros sistemáticos e fora das duas faixas, vertical e horizontal), que se posicionar no quadrante superior esquerdo e inferior direito, (região F) apresenta erro de caráter aleatório nas amostras A e B (Figura 3.10) . Neste caso, para o ponto 29, uma ação corretiva de caráter aleatório (que corrigirá ambos os valores do par), terá como consequência o deslocamento do ponto em direção da elipse e se a ação corretiva for eficaz, o deslocamento do ponto será para dentro da elipse.

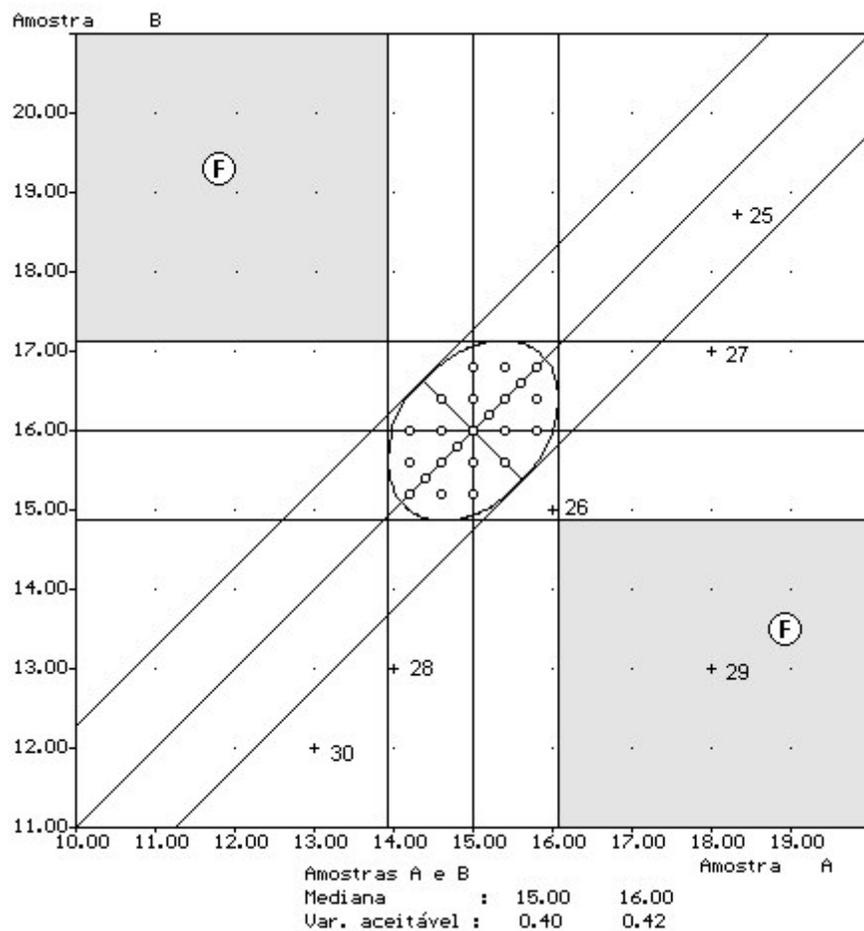


Figura 3.10 - Faixa de Erros Aleatórios – região F

### 3.5.3 Erros aleatórios + sistemáticos

Ponto (fora da elipse, fora da faixa de erros sistemáticos e fora das duas faixas, vertical e horizontal), que se posicionar no quadrante superior direito e inferior esquerdo (região E), apresenta erros de caráter sistemático e aleatório (Figura 3.11). Neste caso, para o ponto 30, uma ação corretiva de caráter sistemático e outra de caráter aleatório (que corrigirá ambos os valores do par), terá como consequência o deslocamento do ponto em direção da elipse e se a ação corretiva for eficaz, o deslocamento do ponto será para dentro da elipse.

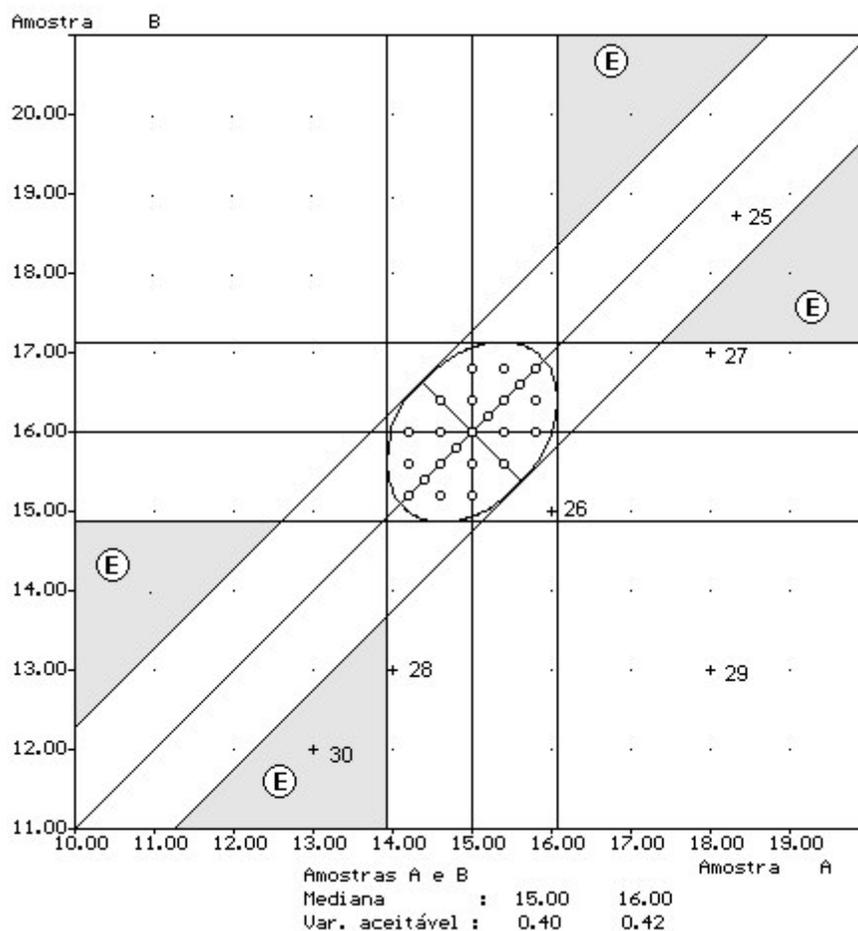


Figura 3.11 - Erros sistemáticos+aleatórios – região E

### **3.6 Interpretação final dos resultados**

Portanto, ao se utilizar este critério no programa interlaboratorial simulado, acima apresentado, a coordenação pode, com base na figura 3.2, que apresenta graficamente a avaliação e interpretação dos resultados apresentada pelo novo modelo, fornecer as seguintes informações.

#### **Pontos dentro da Elipse de Confiança Aceitável**

Laboratórios 1 a 24: Desempenho satisfatório

#### **Pontos fora da Elipse de Confiança Aceitável**

Laboratórios 25 a 40: Desempenho não satisfatório, com os seguintes comentários:

##### **Laboratórios: 25, 37.**

Comentários: Erro de caráter sistemático.

Verificar a calibração do instrumental analítico/equipamento.

Verificar introdução de erro sistemático, na metodologia, pelo analista/operador.

Verificar interferência, contaminação, brancos, variação instrumental.

Verificar método, fórmula, parâmetro ou amostras erradas

##### **Laboratórios: 26, 38.**

Comentários: Erro de caráter aleatório.

Verificar analista e procedimentos, provável erro na determinação da amostra A ou da amostra B.

Verificar troca de amostra, erro de transcrição.

##### **Laboratórios: 27, 34, 35, 36.**

Comentários: Erro de caráter aleatório.

Verificar analista e procedimentos, provável erro na determinação da amostra A.

**Laboratórios: 28, 32,33, 40.**

Comentários: Erro de caráter aleatório.

Verificar analista e procedimentos, provável erro na determinação da amostra B.

**Laboratórios: 29, 31.**

Comentários: Erro de caráter aleatório.

Verificar analista (treinamento).

Verificar analista e procedimentos, provável erro na determinação da amostra A e da amostra B.

Verificar troca de amostras, erro de transcrição.

**Laboratórios: 30, 39.**

Comentários: Erros de caráter sistemático e aleatório.

Verificar a calibração do instrumental analítico/equipamento.

Verificar introdução de erro sistemático, na metodologia, pelo analista/operador.

Verificar, interferências, contaminação, brancos, variação instrumental.

Verificar método, fórmula, parâmetro ou amostras erradas

Verificar analista e procedimentos

Verificar variação das condições ambientais, instabilidade do instrumental analítico/equipamento.

Verificar variabilidade de brancos, contaminação variável, perdas variáveis.

## **Capítulo 4**

### **4 Resultados e Comentários**

Com o estabelecimento do novo modelo e após o desenvolvimento de um aplicativo, que permitisse uma agilização nos cálculos e na geração dos gráficos da elipse de confiança aceitável, a metodologia proposta neste trabalho foi aplicada, em um conjunto de valores provenientes de Programas Interlaboratoriais coordenados pela ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos, efetuados entre 1999 e 2001, para os quais já estavam sendo aplicados para a interpretação dos resultados, tanto o critério da elipse de confiança tradicional, como o da variabilidade aceitável (Horwitz/Thompson).

Foram estudados, neste período, os resultados de 15 programas interlaboratoriais, cada um com 25 análises químicas, num total de 375 avaliações e interpretações realizadas. Os resultados obtidos nestes programas interlaboratoriais, constam dos relatórios emitidos pela associação e não foram transcritos neste estudo, em virtude da grande quantidade de dados. No entanto, a tabela 4.1, apresenta os materiais, análises, metodologia, dos quais foram interpretados os resultados, bem como a faixa de trabalho utilizada no estudo.

Tabela 4.1 – Materiais, Análises, Metodologias e Faixa de Trabalho

Material	Análise/Metodologia	Faixa de Trabalho
Mistura NPK	N Total Raney, Oficial - %	5 - 30
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Água+Citrato, Oficial Direto - %	5 - 25
	K <sub>2</sub> O Fotometria de Chama, Oficial - %	5 - 20
	B Colorimetria Azometino - %	0,3 - 1
	B Volumetria Manitol, Oficial - %	0,3 - 1
	Zn Absorção Atômica, Oficial - %	0,05 - 1
	Zn Colorimetria Zincon - %	0,05 - 1
	Cu Absorção Atômica, Oficial - %	0,05 - 1
	Cu Volumetria, Oficial - %	0,05 - 1
	Mn Absorção Atômica, Oficial - %	0,05 - 1
	Mn Colorimetria, Oficial - %	0,05 - 1
	Rocha Fosfatada	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Total, Oficial - %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ácido Cítrico 2%, Oficial - %		0,3 - 5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ácido Fórmico 2% - %		0,5 - 5
Ca EDTA, Oficial - %		35 - 40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Absorção Atômica, Oficial - %		0,5 - 2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Dicromato, Oficial - %		0,5 - 2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Absorção Atômica, Oficial - %		0,1 - 1
Superfosfato Simples	Umidade - %	0,5 - 5
	Água Livre - %	0,5 - 3
Granulado	Acidez Livre - % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,2 - 2
Fosfato Bicálcico	Umidade - %	0,5 - 2
	Água Livre - %	0,5 - 1
Zinco	Zn Absorção Atômica, Oficial - %	50 - 80
	Zn Colorimetria Zincon - %	50 - 80

Os estudos foram realizados, portanto, em uma faixa de valores entre 500 ppm e 80%, utilizando-se a elipse de confiança tradicional, associando-a a uma variabilidade aceitável, e comparando com o método proposto da elipse de confiança aceitável.

Com a aplicação da elipse de confiança tradicional, associada à variabilidade aceitável de Horwitz/Thompson, nestas 375 avaliações, verificou-se a ocorrência de três casos bem distintos, são eles:

- Caso 1 - Resultados dentro da elipse de confiança tradicional, obtida com os dados originais ou após a eliminação de dispersos, apresentam ainda variabilidade não aceitável, não permitindo afirmar que os laboratórios têm bom desempenho.
- Caso 2 - Resultados dentro da elipse de confiança tradicional, obtida com os dados originais ou após a eliminação de dispersos, apresentam praticamente a variabilidade aceitável, portanto, os laboratórios dentro da elipse têm bom desempenho.
- Caso 3 - Resultados dentro da elipse de confiança tradicional, obtida com os dados originais ou após a eliminação de dispersos, apresentam variabilidade aquém da máxima aceitável, ou seja, a variabilidade encontrada é aceitável, uma vez que ela é muito menor do que a variabilidade máxima aceitável.

Com a aplicação da metodologia proposta neste estudo, ao mesmo conjunto de resultados, confirmamos os três casos básicos acima mencionados, ou seja:

- No caso 1, a elipse de confiança aceitável rejeita ainda mais alguns laboratórios, de modo que os laboratórios que permanecem dentro apresentam variabilidade aceitável e conseqüentemente desempenho satisfatório.
- No caso 2, a elipse de confiança aceitável é praticamente a mesma, portanto, os laboratórios dentro da elipse têm bom desempenho.
- No caso 3, a elipse de confiança aceitável inclui ainda mais alguns laboratórios que foram considerados como dispersos pela elipse de confiança tradicional, portanto, os laboratórios dentro da elipse de confiança aceitável têm bom desempenho.

Em relação á metodologia em uso atualmente, que utiliza a elipse de confiança tradicional, esta nova metodologia, a elipse de confiança aceitável, que está sendo proposta, apresentou seus resultados da seguinte forma:

- Em 75% dos casos, as interpretações foram mais rigorosas, ou seja, fazem parte do caso 1, onde as variabilidades aceitáveis estabelecidas são menores do que as variabilidades encontradas como consenso do grupo de participantes do programa.
- Em 10% dos casos, as interpretações foram concordantes, ou seja fazem parte do caso 2, e as variabilidades aceitáveis estabelecidas são da mesma ordem de grandeza do que as variabilidades encontradas como consenso do grupo de participantes dos programas.
- Em 15% dos casos as interpretações foram mais amenas, ou seja, fazem parte do caso 3, onde as variabilidades aceitáveis estabelecidas são maiores do que as variabilidades encontradas como consenso dos grupos de participantes dos programas.

### **Comentários sobre os resultados, para conclusão do trabalho.**

Embora tenham sido estudadas 375 análises químicas, que se enquadram em um destes três casos, vamos tecer comentários mostrando a seguir apenas um exemplo para cada um deles.

### Caso 1:

A elipse de confiança aceitável rejeita, ainda, mais alguns laboratórios, além dos já rejeitados pela elipse de confiança tradicional, de modo que os laboratórios que permanecem ainda dentro da elipse de confiança aceitável irão apresentar variabilidade aceitável e conseqüentemente desempenho satisfatório. Cerca de 75% das análises químicas estudadas se enquadram neste caso.

Tem-se, como exemplo, a determinação de boro pelo método de Colorimetria Azometino, Oficial, do Ministério da Agricultura (Boro, em %).

Uma amostra designada por Amostra 24A, com um teor de aproximadamente 0,055% de boro e outra designada por Amostra 24B, com um teor de aproximadamente 0,050% de boro, foram analisadas por quatorze laboratórios.

A análise e interpretação dos resultados deste programa interlaboratorial, utilizando a elipse de confiança tradicional, é mostrada na figura 4.1.

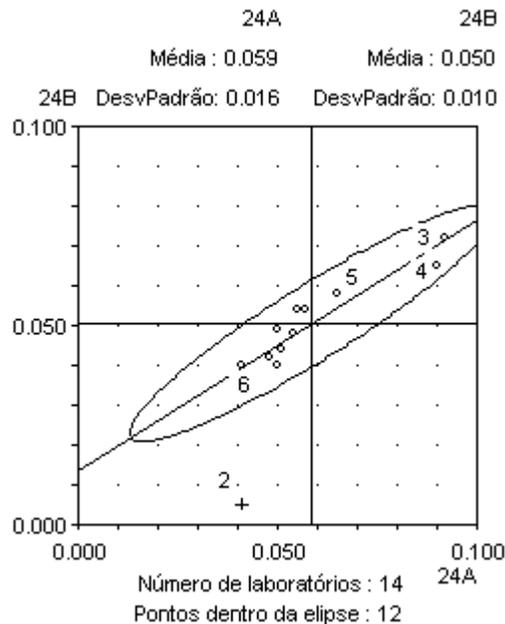


Figura 4.1 – Elipse de confiança tradicional – Ensaio: Boro

A elipse de confiança tradicional indica a presença de dois pontos dispersos, correspondentes aos pontos (1) e (2) e que após a rejeição dos valores destes pontos, as variabilidades encontradas foram de 0,016% e 0,010%, para as amostras A e B respectivamente.

Segundo Horwitz/Thompson, para níveis da propriedade da ordem de 0,050%, o desvio padrão, e portanto, a variabilidade aceitável é da ordem de 0,003%, cerca de quatro vezes menor do que as variabilidades encontradas utilizando a elipse de confiança tradicional.

Utilizando a elipse de confiança tradicional, neste ensaio, verifica-se que as dispersões e conseqüentemente as variabilidades encontradas como consenso do grupo de participantes do programa, são muitos maiores do que as variabilidades aceitáveis para o nível da propriedade em questão e portanto, não se pode afirmar que os laboratórios que se posicionam dentro da elipse de confiança tradicional têm bom desempenho.

Verifica-se, no entanto, que ainda existem dentro da elipse de confiança tradicional dois pontos (3) e (4) que estão bem afastados dos demais e um outro (5) ou talvez dois outros (5) e (6) que estão com pequeno afastamento dos demais. Estes pontos, principalmente os pontos (3) e (4) estão distorcendo a elipse de confiança tradicional, aumentando seu tamanho e fazendo com que as variabilidades sejam altas.

Aplicando-se o modelo proposto, a análise e interpretação dos resultados deste programa interlaboratorial, utilizando-se a elipse de confiança aceitável, é mostrada na figura a seguir:

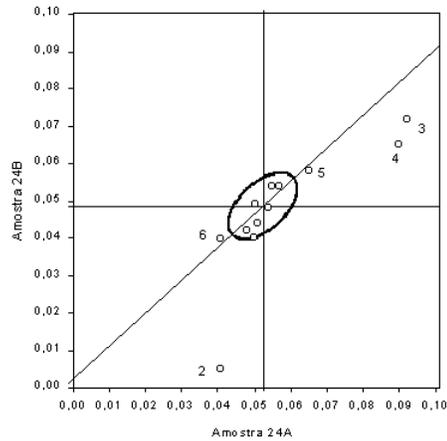
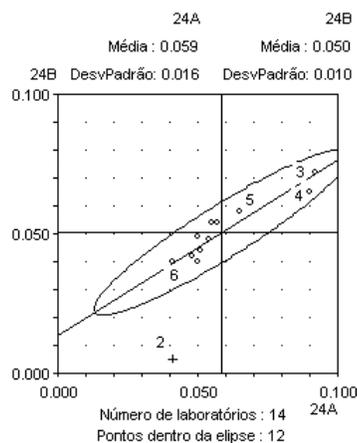


Figura 4.2 – Elipse de confiança aceitável – Ensaio: Boro

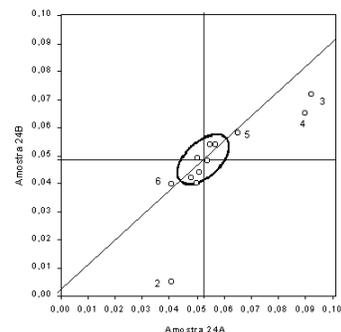
Verifica-se que, utilizando modelo proposto, além dos dois pontos inicialmente dispersos (1) fora do gráfico e (2), outros quatro pontos são também considerados dispersos (3), (4), (5) e (6), enquanto que os demais se posicionam dentro da elipse de confiança aceitável, e que neste caso, uma vez que as variabilidades são aceitáveis, pode-se afirmar que os laboratórios que estão posicionados dentro da elipse de confiança aceitável têm bom desempenho.

A seguir são apresentadas, na figura 4.3, as duas elipses juntas para melhor comparação.

Elipse de confiança tradicional



Elipse de confiança aceitável



Número de Laboratórios: 14  
Pontos dentro da elipse: 08

Figura 4.3–Comparação entre as Elipses de confiança tradicional e aceitável - Boro.

## Caso 2:

A elipse de confiança aceitável considera os mesmos pontos que foram considerados pela elipse de confiança tradicional. Cerca de 10% das análises químicas estudadas se enquadram neste caso. Os laboratórios que permanecem dentro apresentam variabilidade aceitável e conseqüentemente bom desempenho.

Tem-se, como exemplo, a determinação de nitrogênio total, pelo método Raney, Oficial, do Ministério da Agricultura (N Total, em %).

Uma amostra designada por Amostra 13A, com um teor de aproximadamente 15,5% de nitrogênio total e outra designada por Amostra 13B, com um teor de aproximadamente 14,0% de nitrogênio total, foram analisadas por vinte e oito laboratórios.

A análise e interpretação dos resultados deste programa interlaboratorial, utilizando a elipse de confiança tradicional, é mostrada na figura 4.4.

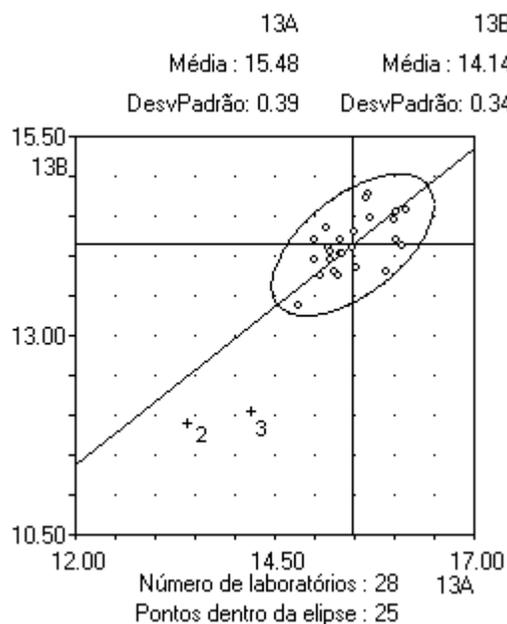


Figura 4.4 – Elipse de confiança tradicional - Nitrogênio

A elipse de confiança tradicional indica a presença de três pontos dispersos, correspondentes aos pontos (1) fora do gráfico, (2) e (3) e que após a rejeição dos valores destes pontos, as variabilidades encontradas foram de 0,39% e 0,34%, para as amostras 13A e 13B, respectivamente.

Segundo Horwitz/Thompson, para níveis da propriedade da ordem de 15,0%, o desvio padrão, e portanto, a variabilidade aceitável é da ordem de 0,4%, ou seja, da mesma ordem de grandeza do que as variabilidades encontradas utilizando a elipse de confiança tradicional.

Aplicando-se o modelo proposto, a análise e interpretação dos resultados deste programa interlaboratorial, utilizando-se a elipse de confiança aceitável, é mostrada na figura a seguir:

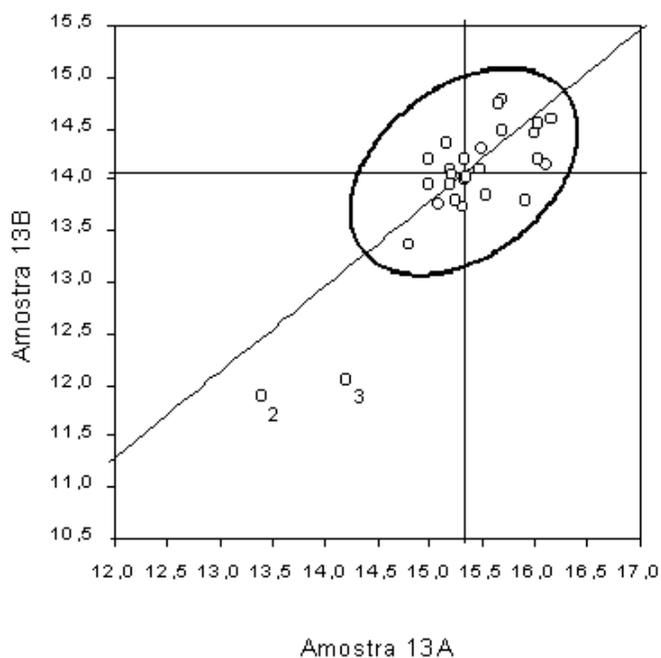


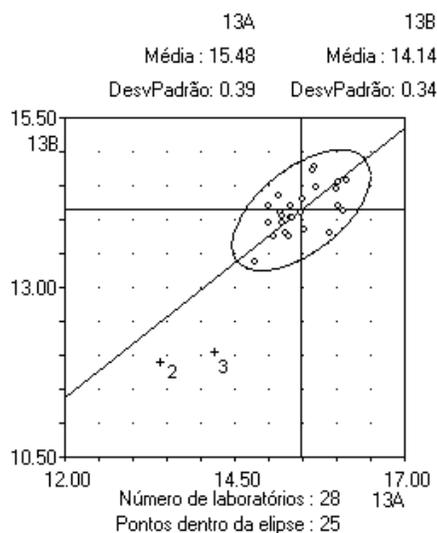
Figura 4.5 – Elipse de confiança aceitável - Nitrogênio

Verifica-se que, utilizando modelo proposto, somente os três pontos dispersos pela elipse de confiança tradicional também o são pela elipse de confiança aceitável.

Portanto, a dispersão e conseqüentemente as variabilidades entre os vinte e cinco pontos restantes dentro das duas elipses de confiança, tanto a tradicional como a aceitável, são concordantes e, portanto, pode-se afirmar que os laboratórios têm bom desempenho.

A seguir são apresentadas, na figura 4.6, as duas elipses juntas para melhor comparação.

Elipse de confiança tradicional



Elipse de confiança aceitável

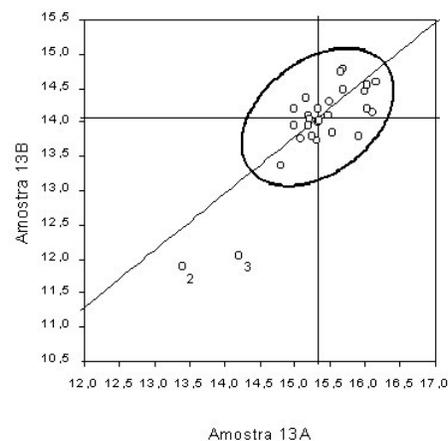


Figura 4.6 – Comparação entre as Elipses de confiança tradicional e aceitável - Nitrogênio

### Caso 3:

A elipse de confiança aceitável considera, ainda, alguns laboratórios que foram rejeitados pela elipse de confiança tradicional. Cerca de 15% das análises químicas estudadas se enquadram neste caso.

Tem-se, como exemplo, a determinação de fósforo, pelo método de Água + Citrato, Oficial Direto, do Ministério da Agricultura ( $P_2O_5$ , em %).

Uma amostra designada por Amostra 26A, com um teor de aproximadamente 20,0% de óxido de fósforo e outra designada por Amostra 26B, com um teor de aproximadamente 18,0% de óxido de fósforo, foram analisadas por trinta e um laboratórios.

A análise e interpretação dos resultados deste programa interlaboratorial, utilizando a elipse de confiança tradicional, é mostrada na figura 4.7.

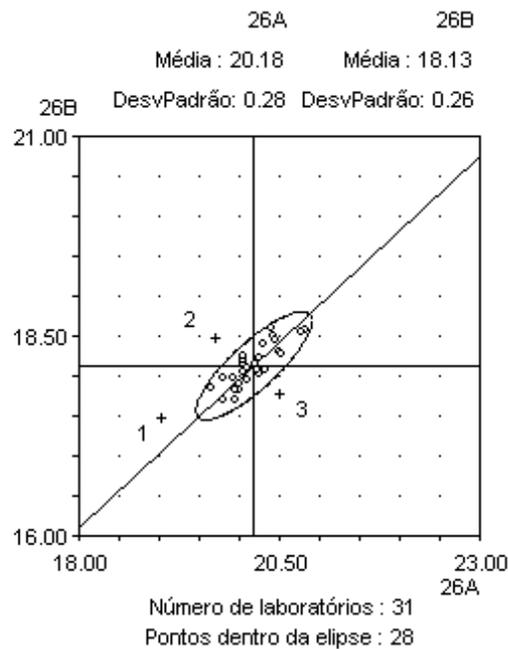


Figura 4.7 – Elipse de confiança tradicional - Fósforo

A elipse de confiança tradicional indica a presença de três pontos dispersos correspondentes aos pontos (1), (2) e (3) e que após a rejeição dos valores destes pontos, as variabilidades encontradas foram de 0,28% e 0,26%, para as amostras 26A e 26B, respectivamente.

Segundo Horwitz/Thompson, para níveis da propriedade da ordem de 20,0%, o desvio padrão, e portanto, a variabilidade aceitável é da ordem de 0,45%, cerca de uma vez e meia a duas vezes maior do que as variabilidades encontradas utilizando a elipse de confiança tradicional.

Utilizando a elipse de confiança tradicional, neste ensaio, verifica-se que as dispersões e conseqüentemente as variabilidades encontradas, como consenso do grupo de participantes do programa, são menores do que as variabilidades aceitáveis para o nível da propriedade em questão.

Aplicando-se o modelo proposto, a análise e interpretação dos resultados deste programa interlaboratorial, utilizando-se a elipse de confiança aceitável, é mostrada na figura a seguir:

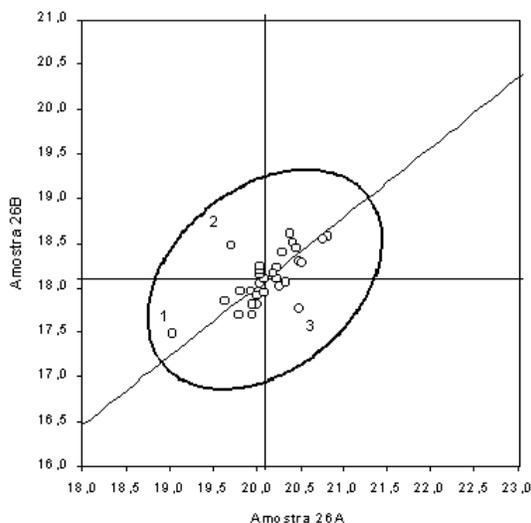


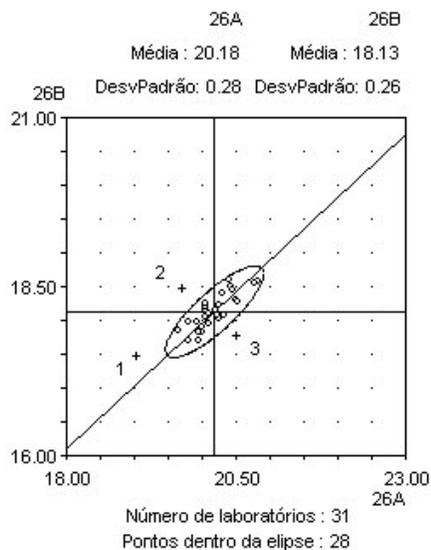
Figura 4.8 – Elipse de confiança aceitável - Fosforo

Verifica-se que, utilizando modelo proposto, os três pontos que foram considerados como dispersos pela elipse de confiança tradicional, estão agora posicionados dentro da elipse de confiança aceitável.

Isto ocorreu porque um grupo de laboratórios conseguiu obter resultados com valores muito próximos entre si, portanto, com excelente compatibilidade entre eles, enquanto que, três laboratórios apresentaram seus resultados com valores um pouco afastado deste grupo, o que fez com que o critério da elipse de confiança tradicional os considerasse como dispersos. Já a elipse de confiança aceitável inclui estes três laboratórios no grupo e indica que a variabilidade, agora dos 31 laboratórios, é aceitável, e portanto, todos têm bom desempenho.

A seguir são apresentadas, na figura 4.9, as duas elipses juntas para melhor comparação.

Elipse de confiança tradicional



Elipse de confiança aceitável

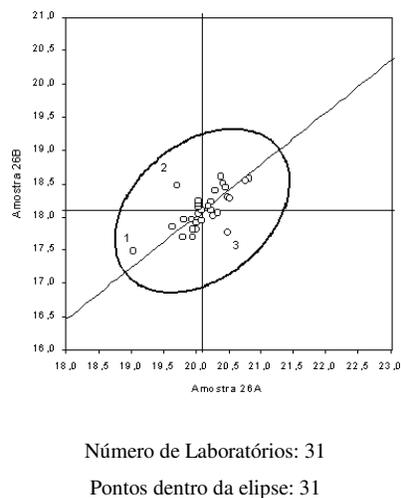


Figura 4.9 – Comparação entre as Elipses de confiança tradicional e aceitável - Fósforo

## Capítulo 5

### 5. Conclusão

#### 5.1 Conclusão sobre a Elipse de Confiança Aceitável

Esse novo modelo que aqui denominamos de ‘Elipse de Confiança Aceitável’, tendo por base as **medianas** como posição central dos conjuntos de resultados e considerando-se ainda as **variabilidades aceitáveis**, permite concluir que todos os laboratórios que estão dentro da elipse, estão compatibilizados entre si e com **desempenho satisfatório**. Aos laboratórios que se posicionam fora da Elipse de Confiança Aceitável, são fornecidos comentários quanto ao tipo de erro eventualmente cometido, ou seja, de caráter sistemático ou aleatório, orientando os mesmos, por meio de comentários específicos, quanto à ação corretiva a ser tomada.

#### 5.2 Vantagens:

- Fornece informações sobre o desempenho dos laboratórios.
- Fornecer informações relativas ao tipo de erro para que ações corretivas sejam tomadas

- Não apresenta distorções na interpretação quando:
  - Existem poucos participantes (o formato da elipse não depende da distribuição dos pontos. Mesmo com poucos pontos alguns podem cair fora da elipse).
  - Resultados originais com erros de caráter sistemáticos ou aleatórios, antes significativos, agora não mais são considerados como dispersos, se o conjunto ao incluí-los, apresentar variabilidade aceitável.
  - Resultados originais com erros de caráter sistemáticos ou aleatórios, antes não significativos, agora serão considerados como dispersos, se o conjunto ao incluí-los, apresentar variabilidade não aceitável, ou melhor dizendo, o conjunto para apresentar variabilidade aceitável irá certamente excluí-los.
  - Resultados muitos dispersos entre si, com variabilidade não aceitável, apresentará inevitavelmente pontos fora da elipse não dando aquela falsa idéia de bom desempenho.

### **5.3 Desvantagens**

Uma desvantagem desta metodologia é que para a sua utilização são necessárias informações adicionais, essencialmente a variabilidade aceitável, que para o caso de análises químicas sempre será possível, pois, ou já existem ou pode-se estimá-las utilizando Horwitz/Thompson, mas que para ensaios físicos e físico-químicos, nem sempre estão disponíveis.

## Referências Bibliográficas

- [1] Mandel J., "The Statistical Analysis of Experimental Data". Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., 410 pag. (1964).
- [2] ASTM Standard E 178-80, "Standard Practice for Dealing with Outlying Observations", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa.
- [3] ISO 5725-1997 (E), "Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results".
- [4] ASTM Guide E1301-96 (1196), "Standard Guide for the Development and Operating of Laboratory Proficiency Testing Programs", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pa.
- [5] ISO 4259-1992 (E), "Petroleum Products: Determination and Application of Precision Data in Relation to Methods of Tests".
- [6] Hampel F. R. et al, "Robust Statistics. The Approach Based on Influence Functions", John Wiley & Sons, Inc., (1986) New York.
- [7] Huber P. J. "Robust Statistics", John Wiley & Sons, Inc., (1981) New York.
- [8] Vankeerberghen et al, "Some Robust Statistical Procedures Applied to the Analysis of Chemical Data", Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 12 (1991), 3-13.
- [9] Rousseeuw, P. J., "Tutorial to Robust Statistics", Journal of Chemometrics, 5 (1991), 1-20.
- [10] NATA "Guide to Nata Proficiency Testing", National Association of Testing Authorities, Australia-Fev-2004.
- [11] Youden W. J. "Statistics For Chemists", John Wiley & Sons Inc., New York.
- [12] Taylor, J. K., "Quality Assurance of Chemical Measurements", Lewis Publishers Inc., 3<sup>rd</sup> Edition (1988).
- [13] Youden W. J. "Grafical Diagnosis of Interlaboratory Tests", Industrial Quality Control, 24-28, May (1959).
- [14] Jackson, J. E., "Quality Control Methods for Related Variables". Industrial Quality Control, 12 (7), january (1956).

- [15] Kreyszig, E., "Advanced Engineering Mathematics", John Wiley & Sons, Inc., 7<sup>th</sup> Edition (1993) New York.
- [16] Hotelling H. "Multivariate Quality Control I.C. Eisenhart, M. W. Harley, and W.A. Wallis. Thecniques of Statistic Analysis, New York, Mc Graw Hill.
- [17] Olivieri J. C., Método Gráfico para a Interpretação de Resultados em Programas Interlaboratoriais - Elipse de Confiança, Publicação IPT n° 1759 (1988).
- [18] ISO REMCO N247, "The International Harmonized Protocols for the Proficiency Testing of (Chemical) Analytical Laboratories", june (1992).
- [19] Horwitz, W., "Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs", Analytical Chemistry, Vol 54, no. 1, january 1982.
- [20] Thompson, M., "Recent Trends in Inter-laboratory Precision at ppb and sub-ppb Concentrations in Relation to Fitness for Purpose Criteria in Proficiency Testing", Analyst, 2000, 125, 385-386.